

Étude d'ions à l'état S dans des monocristaux à structure en couches

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de
l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

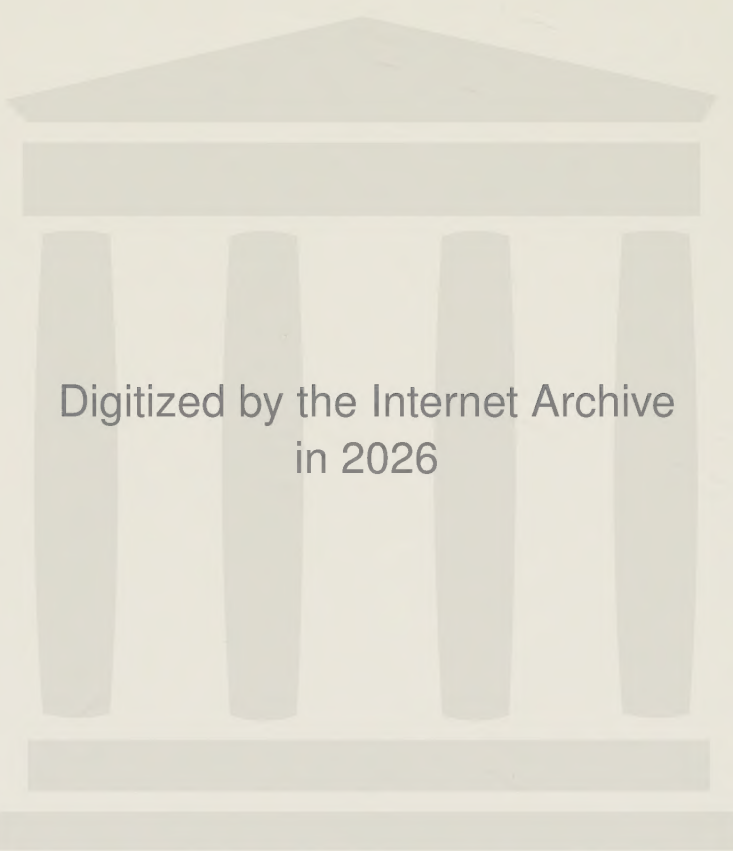
par
Daniel NICOLLIN
de
Nusshof (Bâle)

THÈSE No 1831



Juris Druck + Verlag Zürich

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Étude d'ions à l'état S dans des monocristaux à structure en couches

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de
l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
Daniel NICOLLIN
de
Nusshof (Bâle)

THÈSE No 1831



Juris Druck + Verlag Zürich
1977

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs
H. BILL, professeur extraordinaire et directeur de thèse,
C. JØRGENSEN, professeur ordinaire (Dpt de chimie minérale
et analytique), R. LACROIX, professeur ordinaire (Dpt de
chimie physique) et J. AMMETER, chargé de cours (EPF-Zürich)

autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 5 août 1977

Le Doyen: Bernard LEVRAT

Thèse no 1831



ISBN 3 260 04374 8

Je voudrais sincèrement remercier Monsieur le Professeur Bill, pour tout le temps qu'il a bien voulu me consacrer au long de mon travail.

Mes remerciements vont également à Messieurs Ammeter, Jørgensen et Lacroix, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Le laboratoire de cristallographie aux rayons X, ainsi que le département de chimie minérale, analytique et appliquée, auprès desquels j'ai effectué une partie des mesures, voudront bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Enfin, je voudrais adresser un merci anonyme, à tous mes très nombreux camarades de travail, pour le soutien quotidien qu'ils m'ont apporté.

Pour elle ...

et lui

TABLE DES MATIERES

	Page
1. <u>INTRODUCTION</u>	1
2. <u>PARTIE THEORIQUE</u>	3
2.1 STRUCTURE DES CRISTAUX	3
2.2 SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRO- NIQUE	5
Hamiltonien de spin	5
Dépendance en température	6
2.3 SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE (OPTIQUE)	7
2.4 SPECTROSCOPIE RAMAN	8
2.5 SPECTROSCOPIE DE DOUBLE RESONANCE ELECTRONIQUE ET NUCLEAIRE (ENDOR)	10
3. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	11
3.1 MESURES DE DIFFRACTION ET CROISSANCE DES CRISTAUX	11
3.2 MESURES RPE	13
3.3 MESURES OPTIQUES	14
3.4 MESURES RAMAN	14
3.5 MESURES ENDOR	14
4. <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	15
4.1 STRUCTURE ET FUSION DES CRISTAUX	15
4.2 PARAMETRES RPE	16
Hamiltonien de spin	16

Dépendance en température	20
4.3 SPECTRES ELECTRONIQUES	20
4.4 SPECTRES RAMAN	22
4.5 SPECTRES ENDOR ET STRUCTURE SUPERHYPERFINE	23
5. <u>DISCUSSION</u>	26
5.1 STRUCTURE DES CRISTAUX	26
5.2 RPE	30
Systématique des paramètres de l'hamiltonien de spin	30
Influence de la température	36
Modèle de Newman	39
5.3 OPTIQUE	56
Configuration $4f^6 5d$	56
Configuration $4f^7$	58
Paramètres déterminant la nature de l'émission	59
5.4 RAMAN	62
5.5 ENDOR ET STRUCTURE SUPERHYPERFINE	64
6. <u>CONCLUSION</u>	67

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les ions à l'état S, et plus particulièrement le M^{2+} 1'Eu^{2+} et le Gd^{3+} , possèdent tous en commun un état fondamental ne présentant pas de moment cinétique total, mais manifestant toutefois des propriétés paramagnétiques.

Théoriquement, cet état doit se scinder en plusieurs niveaux lors de l'incorporation de l'ion S dans un composé donné, de par le fait que dans ce cas la symétrie locale de l'environnement est toujours plus basse que sphérique. Le clivage total observé de ces niveaux est en général de l'ordre du cm^{-1} ou inférieur, de telle sorte qu'il peut être déterminé par une expérience de résonance paramagnétique électronique (RPE).

Les mécanismes qui causent la levée de dégénérescence de l'état fondamental ne sont, à ce jour, encore pas reliés de manière quantitative à cette dernière. Des études théoriques récentes (1,2) ont démontré qu'un unique effet de spin ne saurait être responsable du clivage de l'état fondamental mais qu'il est nécessaire de considérer que cette levée de dégénérescence est due à la combinaison de tout un ensemble de phénomènes (effet relativiste, corrélation électronique, covalence, champ cristallin statique, couplage électrons-vibrations, etc).

Malgré le grand nombre de résultats RPE accumulés par le passé sur les ions à l'état S, peu de travail ont été

réalisés dans lesquels les paramètres accessibles à l'expérience ont été étudiés de manière systématique. Un regain d'intérêt dans ce domaine s'est toutefois récemment manifesté à la suite de l'élaboration d'un nouveau modèle semi-empirique de traitement du champ cristallin dont l'un des buts est de dégager notamment l'influence des facteurs géométriques sur la séparation de l'état fondamental (4,5).

Nous nous sommes quant à nous attachés à étudier un certain nombre de paramètres affectant le comportement des ions à l'état S et pour ce faire nous avons

- porté notre choix sur une famille de cristaux offrant une grande diversité quant à la nature possible des atomes constitutants, mais présentant toutefois la particularité de posséder tous la même symétrie
- adopté une approche variée du problème par l'utilisation d'un grand choix de techniques expérimentales.

Il nous est apparu en effet que ces deux démarches avaient été quelque peu négligées dans les recherches antérieures.

2. PARTIE THEORIQUE

2.1 STRUCTURE DES CRISTAUX

La série de cristaux que nous avons étudiée répond à la formule générale $MeFX$ dans laquelle Me est un métal alcalino-terreux calcium, strontium ou baryum et X un halogène chlore, brome ou iode. Ces cristaux sont communément désignés dans la littérature comme composés du type $PbFCl$ (EO_1). Nous nous sommes en fait plus particulièrement attachés aux cinq composés $CaFCl$, $SrFCl$, $BaFCl$, $BaFBr$ et $BaFI$. Enoncés dans cet ordre les trois premiers présentent uniquement une modification cationique, les trois derniers une modification anionique.

Ces cristaux appartiennent au groupe spatial D_{4h}^{77} ($P_{4/nmm}$). Nous avons représenté sur la figure 1 (voir page suivante) un choix de maille unité pour l'un d'eux. On remarque une structure en couches, métal ou halogènes, orientées perpendiculairement à l'axe C_4 . Les 4 grandeurs c , a , u et v permettant de définir complètement la géométrie de ces cristaux sont indiquées sur la figure.

Le cation métallique est entouré (premiers voisins) de 5 anions X formant une pyramide à base carrée et d'un carré d'anions F situés dans un plan parallèle à la base de la pyramide mais tourné d'un angle de 45° par rapport à l'axe C_4 . Parmi les 5 anions X , seuls les 4 formant la

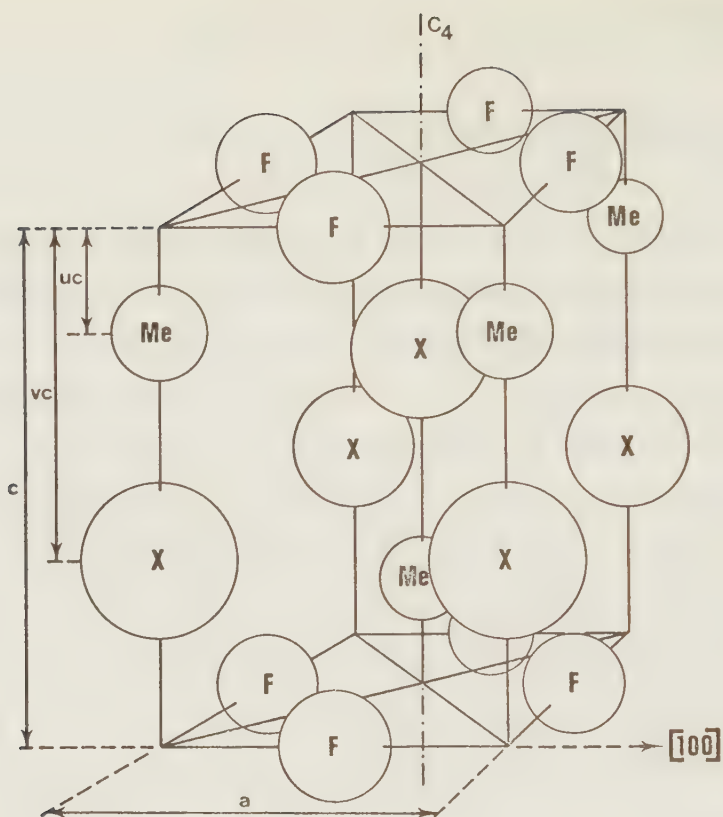


Figure 1

Choix d'une maille unité pour les
composés étudiés du type MeFX

Me - métal alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba)

X - halogène (Cl, Br, I)

c, a - constantes réticulaires

Les paramètres cristallographiques u et v permettent de déterminer les positions exactes des métaux alcalino-terreux et des halogènes X respectivement.

base de la pyramide sont équidistants du métal, le cinquième situé au sommet de la pyramide étant par conséquent inéquivalent aux quatre autres. La symétrie locale du site cationique correspond au groupe C_{4v} (figure 2).

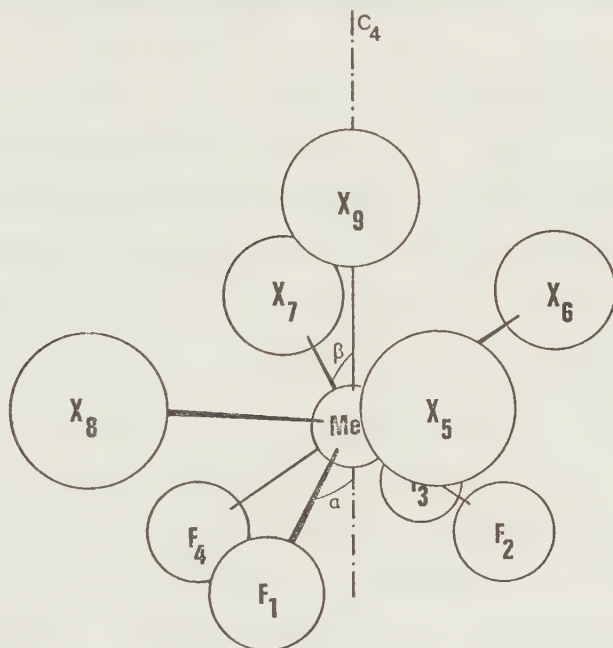


Figure 2

Symétrie locale du site cationique
(premiers voisins)

α est l'angle que fait l'axe C_4 avec la direction inter-nucléaire $Me-F_i$ ($i=1, \dots, 4$).

β est l'angle que fait l'axe C_4 avec la direction inter-nucléaire $Me-X_j$ ($j=1, \dots, 4$).

La valeur expérimentale de ces deux angles est obtenue grâce aux mesures de diffraction aux rayons X.

Mentionnons encore que la position des ions constitutifs du réseau cristallin est déjà connue avec précision dans les composés SrFCl et BaFCl (6).

2.2 SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Hamiltonien de spin

Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'étude des ions Mn^{2+} , Eu^{2+} et Gd^{3+} . Ces trois ions possèdent tous une sous-couche (d ou f) à moitié remplie et les moments cinétiques orbitaux des électrons de cette sous-couche sont combinés de telle manière que le moment cinétique orbital résultant est nul (ions à l'état S). Le terme fondamental de l'ion Mn^{2+} en couplage Russell-Saunders est ${}^6\text{S}_{5/2}$ issu de la configuration 3d^5 , alors que ce terme fondamental est ${}^8\text{S}_{7/2}$ pour l' Eu^{2+} et le Gd^{3+} tous deux issus de la configuration 4f^7 .

Lorsque ces ions sont introduits dans les composés que nous avons étudiés, la dégénérescence de l'état fondamental est levée par l'action du champ cristallin. Leur comportement est alors décrit par un hamiltonien de spin reflétant les actions conjuguées du champ magnétique appliqué et du champ cristallin. Cet hamiltonien est exprimé de façon conventionnelle au moyen des opérateurs de Stevens O_k^q , représentatifs de la symétrie de l'environne-

ment cristallin entourant le site cationique substitué par l'impureté paramagnétique (ion à l'état S), et des paramètres de structure fine b_k^4 correspondants (3):

$$H = g\beta\vec{B} \cdot \vec{S} + 1/3b_2^0\vec{O}_2^0 + 1/60(b_4^0\vec{O}_4^0 + b_4^4\vec{O}_4^4) + 1/1260(b_6^0\vec{O}_6^0 + b_6^4\vec{O}_6^4)$$

g est le facteur spectroscopique, β le magnéton de Bohr, $\vec{B}$ le champ magnétique et $\vec{S}$ le moment cinétique de spin effectif de l'ion étudié ($S = 5/2$ pour Mn^{2+} , $S = 7/2$ pour Eu^{2+} et Gd^{3+}). Précisons que les termes de 6e ordre n'interviennent pas dans le cas du manganèse pour lequel des orbitales d sont occupées (voir également le paragraphe 4.2). A cette expression s'ajoute un terme de la forme $A\vec{I} \cdot \vec{S}$ dans le cas où le spectre présente une structure hyperfine, $\vec{I}$ étant le moment cinétique de spin nucléaire de l'ion paramagnétique. Enfin une expression de la forme $\sum_{\lambda} \vec{S} \cdot \tau_{\lambda} \cdot \vec{I}_{\lambda}$ est requise lorsque l'ion paramagnétique manifeste une interaction avec λ ligandes voisins de spin nucléaire $\vec{I}_{\lambda}$ (τ_{λ} tenseur superhyperfine).

Dépendance en température

Trois effets différents déterminent vraisemblablement la dépendance en température des paramètres de l'hamiltonien de spin.

Le premier est dû au fait que les variables macroscopiques

(caractéristiques structurales) du cristal sont fonctions de la température.

Le second provient d'effets dynamiques, soit essentiellement du couplage des vibrations du réseau avec le système électronique considéré. Dans ce cas, le calcul de perturbation aboutit à une expression de la forme

$$b_k^q(T) = A_k^q + P_k^q \cdot T^4 \cdot \int_0^{\theta/T} x^3 dx / (e^x - 1)$$

dans laquelle A_k^q et P_k^q sont des constantes, θ est la température de Debye (Kelvin) et $x = \theta/T$.

Troisièmement enfin la description de la variation d'un paramètre b_k^q peut être faite au moyen d'une fonction analytique de la forme

$$b_k^q(T) = A_k^q + B_k^q \cdot \coth C_k^q/T$$

Cette expression permet de supposer que la dépendance en température est due essentiellement à l'interaction de l'ion paramagnétique avec un mode de vibration localisé de nombre d'onde $\bar{\nu}_k^q = 2kC_k^q/hc$, k = constante de Boltzmann, h = constante de Planck, c = vitesse de la lumière (7).

2.3 SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE (OPTIQUE)

nous avons observé le spectre d'émission de l'ion Eu^{2+}

incorporé dans cette série de monocristaux. Ce spectre correspond généralement à une bande due à des transitions d-f. Bien que théoriquement interdites, il est toutefois dans notre cas aussi possible d'observer des transitions f-f (8).

Nous avons ainsi étudié la transition $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ de même que la transition interne à la configuration $4f^7$ depuis le premier niveau excité ${}^6P_{7/2}$, ces deux transitions présentant le même spectre d'excitation.

2.4 SPECTROSCOPIE RAMAN

La maille unité des cristaux étudiés possédant 6 atomes, le nombre total de degrés de liberté du système s'élève à $3N=18$ (N étant le nombre d'atomes). Ces mouvements atomiques forment la base d'une représentation réductible Γ_{18} dont l'analyse selon la méthode du groupe facteur permet de montrer qu'elle est sous-tendue par les représentations irréductibles $2 A_{1g} + B_{1g} + 3 E_g + 3 A_{2u} + 3 E_u$. Si l'on soustrait de celles-ci les modes A_{2u} et E_u correspondant aux modes acoustiques nous obtenons $2 A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + 3 E_g(R) + 2 A_{2u}(IR) + 2 E_u(IR)$ l'activité de chaque mode étant indiquée par R: actif en spectroscopie Raman et IR: actif en spectroscopie infrarouge.

Nous devons donc observer au total 6 transitions vibra

tionnelles actives en spectroscopie Raman (9). Nous avons schématisé la symétrie de chacun des modes Raman correspondants sur la figure 3.

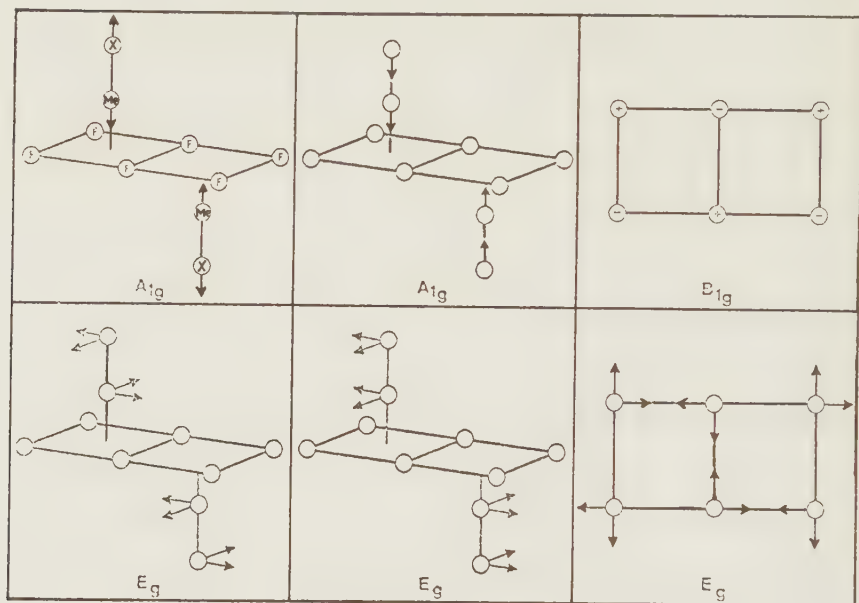


Figure 3

Représentation des modes normaux de vibration des composés du type MeFX

Les 4 types de vibration représentés sur la gauche et au centre du dessin ($2A_{1g}$ et $2E_g$) consistent en des mouvements des atomes Me et X. Les 2 schémas de droite montrent que le mode B_{1g} et le troisième mode E_g peuvent être visualisés comme consistant en des déplacements des atomes de fluor.

2.5 SPECTROSCOPIE DE DOUBLE RESONANCE ELECTRONIQUE ET NUCLEAIRE (ENDOR)

Le principe de cette spectroscopie permet la détection d'une résonance magnétique nucléaire par l'intermédiaire de son effet sur le signal de résonance magnétique électronique (10,11,12).

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la résonance magnétique des ligandes fluor. Toutefois nous n'entrerons pas dans le détail de l'analyse théorique complexe de ce phénomène, car il ne nous a pas été possible de déterminer de manière précise tous les paramètres expérimentaux.

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 MESURES DE DIFFRACTION ET CROISSANCE DES CRISTAUX

Les mesures de diffraction aux rayons X ont été effectuées à température ambiante pour les composés CaFCl , BaFBr et BaFI , au moyen d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100. Un balayage ω - 2θ est réalisé avec la radiation K_α d'une anticathode au molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$; monochromateur en graphite). Pour les trois composés, le système X-ray (1976) a été utilisé avec correction d'absorption, réduction des données et affinement selon la méthode des moindres carrés. Par ailleurs, diverses expériences devant porter sur des échantillons de taille relativement grande ont nécessité la connaissance de leur orientation cristallographique précise. Nous avons alors eu recours, pour déterminer cette dernière, à la technique dite de Laue en retour. L'utilisation de cette méthode est facilitée par le fait que les monocristaux de ces composés se clivent facilement selon des plans perpendiculaires à l'axe C_4 . Tous les cristaux que nous avons étudiés ont été synthétisés dans notre laboratoire. De manière générale, la cristallisation proprement dite est précédée d'un traitement thermique ayant pour but d'éliminer les molécules d'hydratation des substances de départ. Ces dernières sont d'abord chauffées jusqu'à 200°C sous un vide de l'ordre

de 10^{-2} mm Hg puis frittées sous vide poussé (10^{-6} mm Hg) jusqu'à 700 °C.

On mélange ensuite en quantités stoechiométriques les poudres MeF_2 et MeX_2 , puis l'on ajoute entre 1 et 5⁰/oo atome-gramme d'impureté paramagnétique par atome-gramme de métal alcalino-terreux Me.

La synthèse des monocristaux a été effectuée selon deux procédés de cristallisation: la méthode Bridgman et celle de Czochralski.

Dans le premier cas, la cristallisation du mélange est obtenue dans des creusets de graphite haute pureté, chauffés par une bobine d'induction soit sous vide poussé, soit sous atmosphère inerte d'argon. On porte le mélange à une température proche de son point de fusion et la formation de monocristaux est rendue possible par un très lent déplacement vertical de la bobine.

La seconde technique développée pour la croissance de ces monocristaux nécessite un four qui a été entièrement construit dans notre laboratoire. Celui-ci permet de maintenir un corps de chauffe en graphite à température constante au moyen d'un dispositif électronique. Le mélange à cristalliser est introduit dans un creuset de quartz ou de graphite haute pureté placé entre les parois du corps de chauffe, les conditions de vide ou d'atmosphère étant par ailleurs identiques à celles exposées précédemment. Une tige refroidie en saphir est ensuite plongée

dans le mélange fondu. On imprime alors simultanément à la tige un mouvement de rotation en parallèle à un très lent mouvement de tirage vers le haut, tirage qui s'accompagne de la croissance d'un monocristal.

Cette deuxième méthode permet généralement un meilleur contrôle de l'élaboration des cristaux. Il est en effet possible d'observer l'accroissement de la taille des monocristaux en cours de formation au travers d'une ouverture pratiquée dans la paroi du four. Mentionnons que le volume des échantillons obtenus au moyen de cette technique est de l'ordre de 100 mm^3 .

3.2 MESURES RPE

Les mesures RPE ont été effectuées avec un spectromètre Varian V 4500 travaillant en superhétérodyne dans la bande X. Le champ magnétique statique est mesuré au moyen de la résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau, la fréquence micro-ondes déterminée grâce à un oscillateur de transfert. Les mesures sont faites dans une cavité TE 102 plongée dans un cryostat. La température est contrôlée automatiquement par un module Artronix 5301 E, elle est mesurée suivant le domaine au moyen d'une résistance au germanium étalonnée ($T < 77 \text{ K}$) ou d'un thermocouple Au+Fe - chromel ($T > 77 \text{ K}$).

3.3 MESURES OPTIQUES

Elles ont été réalisées soit sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer MPF 2A utilisant une source au xénon, soit sur le spectromètre Raman (décrit plus loin) en utilisant comme source d'excitation la transition laser dans le proche ultra-violet.

Sur les deux appareillages, les mesures à basse température (azote liquide) ont été effectuées dans un dewar en quartz.

3.4 MESURES RAMAN

Nous avons utilisé les transitions de l'ion argon à 488 et 514,5 nm (laser modèle 166 de Spectra Physics). La lumière diffusée est analysée au moyen d'un double monochromateur Spex. Le photomultiplicateur refroidi (Products for Research Danvers) que possède l'appareillage est relié à un système de détection par comptage de photons.

3.5 MESURES ENDOR

L'appareil que nous avons utilisé a été entièrement réalisé dans notre laboratoire. Il permet de couvrir une large bande de fréquence (jusqu'à 100 Mhz) avec une puissance très élevée (de l'ordre de 20 W).

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1 STRUCTURE ET FUSION DES CRISTAUX

On trouvera dans le tableau A (voir page suivante) les valeurs obtenues au moyen de la technique de diffraction aux rayons X des paramètres structuraux des cristaux étudiés. La précision des mesures est telle que l'erreur absolue sur les distances internucléaires déterminées est inférieure à $0,01 \text{ \AA}$. Les résultats mentionnés pour les composés SrFCl et BaFCl sont ceux donnés dans la littérature (6). L'analyse des trois autres cristaux a été réalisée dans le laboratoire de cristallographie aux rayons X. Mentionnons par ailleurs que la température de fusion des composés BaFBr et BaFI ne semble pas être indiquée dans la littérature. Les mesures que nous avons relevées lors de la cristallisation nous permettent de les évaluer à 900 et 860°C respectivement, la marge d'erreur étant de l'ordre de $\pm 20^\circ\text{C}$. L'examen du comportement du mélange lors de la fusion de ces composés semble montrer en outre que celle-ci se produit de manière congruente.

TABLEAU A

Caractéristiques cristallographiques des composés étudiés

Composé	c	a	u	v	MeF	MeX	MeX _g	α	β
CaFCI	6,818	3,894	0,1962	0,6432	2,362	2,963	3,048	55,5	68,3
SrFCI(*)	6,958	4,126	0,2015	0,6429	2,494	3,112	3,072	55,8	69,6
BaFCI(*)	7,225	4,394	0,2049	0,6472	2,649	3,286	3,196	56,0	71,0
BaFBr	7,441	4,508	0,1911	0,6497	2,665	3,401	3,412	57,8	69,6
BaFI	7,962	4,654	0,1704	0,6522	2,694	3,581	3,836	59,8	66,8

c, a, MeF, MeX, MeX_g en Å (*) Sauvage M. (1974) α, β en degrés

Les différentes grandeurs indiquées dans le tableau sont définies sur les figures 1 et 2. La colonne MeF représente pour un même composé les distances internucléaires MeF₁ à MeF₄ qui sont toutes identiques (voir figure 2). Il en est ainsi également des valeurs MeX₅ à MeX₈ groupées sous la colonne désignée MeX.

4.2 PARAMETRES RPE

Hamiltonien de spin

La figure 4 (voir page suivante) représente deux spectres caractéristiques des systèmes étudiés. La variation de la position des raies de ces spectres avec l'orientation du champ magnétique statique par rapport aux axes cristallins (spectre angulaire) ne présentant pas de dédoublement des transitions et passant dans tous les cas par un extremum le long des axes cristallographiques, nous en déduisons que l'impureté paramagnétique occupe un site cationique. Il est alors possible d'extraire des spectres angulaires un jeu de paramètres expérimentaux approximatifs de l'hamiltonien de spin, les valeurs définitives étant obtenues après traitement des données au moyen d'un programme de minimisation par ordinateur. Enfin le signe absolu des paramètres est déterminé par des mesures à très basse température (entre 1,8 et 4,2 K). Au moyen des valeurs ainsi établies il est possible, en ayant à nouveau recours à l'ordinateur, de reconstituer le spectre théorique pour n'importe quelle orientation du champ magnétique extérieur par rapport aux axes cristallins. On constatera ainsi sur la figure 5 (voir plus loin) que l'accord entre les points expérimentaux et les courbes théoriques calculées est excellent.

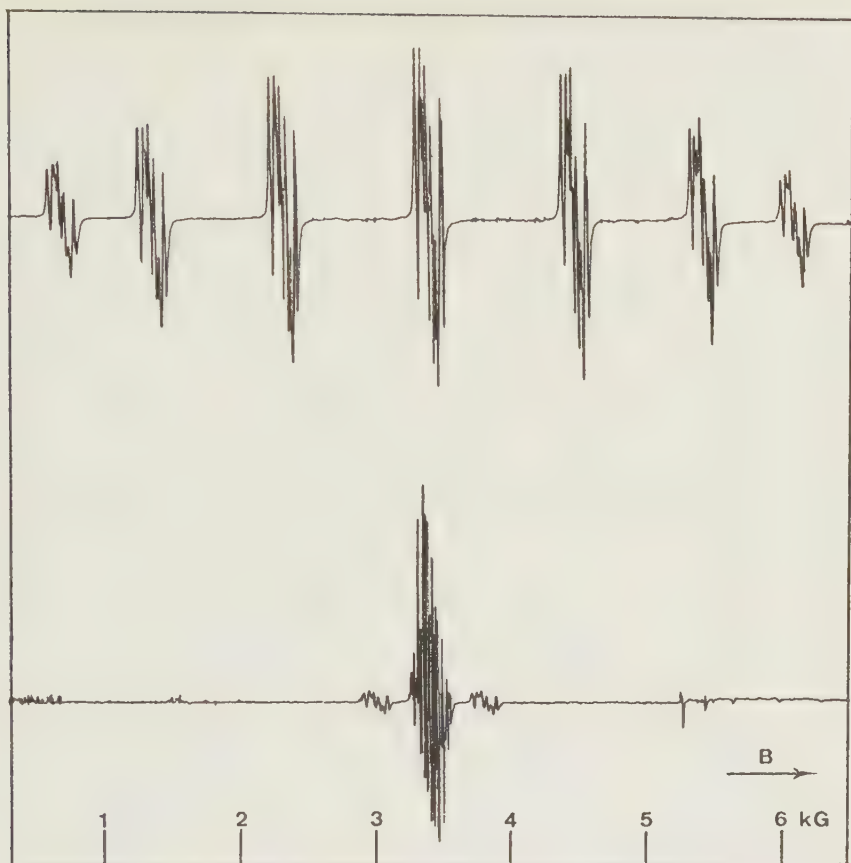


Figure 4

Spectres de résonance paramagnétique électronique des
systèmes SrFCl:Eu^{2+} (en haut) et BaFCl:Eu^{2+} (en bas)
à température ambiante ($\vec{B} \parallel C_4$)

La juxtaposition des deux spectres avec la même échelle de champ magnétique permet de montrer que l'effet de l'environnement ("champ cristallin") reflété par l'étalement des spectres en champ magnétique est beaucoup plus important dans le cas du composé SrFCl .

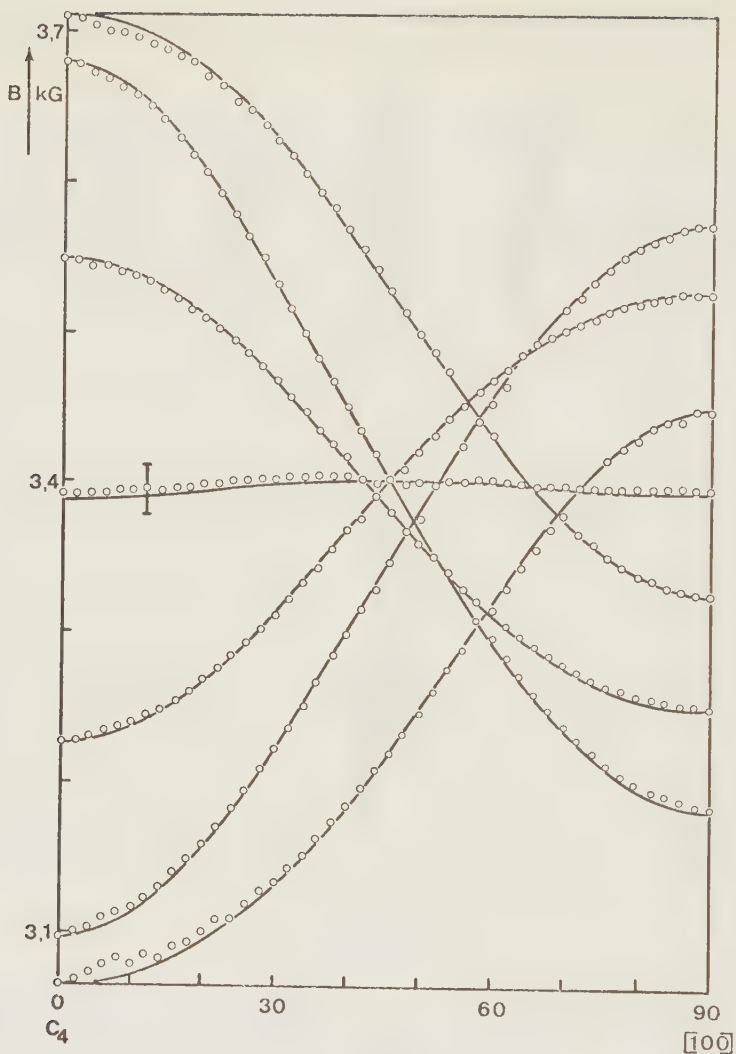


Figure 5

Spectre "angulaire" du système BaFCl:Gd³⁺ à 77K

Ce spectre schématise la variation de la position des transitions RPE avec l'orientation du champ magnétique statique par rapport à l'axe cristallographique C_4 . (0 signifie $\vec{B} \parallel C_4$, — valeurs théoriques, • expérimentales)

Nous avons résumé l'ensemble des paramètres de l'hamiltonien de spin obtenus à température ambiante pour les divers systèmes étudiés dans le tableau B (voir page suivante), la marge d'erreur étant estimée à environ $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ sur le paramètre b_2^0 .

Contrairement à l'euprasiu et au manganèse, il ne nous a pas été possible de résoudre de structure hyperfine dans le cas du gadolinium. Pour ce dernier, cette structure présente en effet généralement un étalement très faible en champ magnétique (de l'ordre de quelques Gauss) et son observation nécessite une faible largeur de raie RPE, propriété que ne manifestent pas les systèmes que nous avons étudiés. Dans le meilleur cas, la largeur des raies que nous avons observées est de l'ordre de 5 Gauss.

Par ailleurs le manganèse est le seul ion S présentant une interaction résolue avec les ligands voisins (structure superhyperfine), celle-ci ne se manifestant en outre qu'avec les atomes de fluor.

Signalons qu'au point de vue RPE ces trois ions S (Mn^{2+} , Eu^{2+} et Gd^{3+}) incorporés dans le composé SrFCl ont déjà fait l'objet d'études antérieures (13,14,15). Les résultats que nous présentons ici sont dans l'ensemble en accord avec ceux donnés dans la littérature. Toutefois nous ferons deux remarques au sujet de ces derniers.

D'une part, la définition utilisée dans la référence 15 par Zevenhuijzen et collaborateurs (ainsi que par de nom-

TABLEAU B

MANGANESE

Paramètres de l'hamiltonien de spin des systèmes étudiés

Composé	Température	g	b_2^0	b_4^0	b_4^4	b_6^4	55 A
SrFCl(*)	Ambiante	2,0010	591,5	-0,3	4,3	-98,4	

(*) Cevey D. et

Lacroix R. (1970)

GADOLINIUM

Composé	Température	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^4
CaFCl	294	1,9913	-48,2	-4,6	-0,2	45,5	-2,3
SrFCl	293	1,9915	30,4	-3,6	-0,2	49,9	-1,7
BaFCl	295	1,9913	84,3	-2,4	-0,3	58,7	-1,2

EUROPIUM

Composé	Température	g	b_2^0	b_4^0	b_6^0	b_4^4	b_6^4	151 A
CaFCl	293	1,9878	-933,6	9,3	0,4	≈ 0	≈ 0	-38,5
SrFCl	292	1,9909	-448,3	9,3	0,4	1,1	3,5	-35,7
BaFCl	300	1,9923	34,1	8,5	0,2	≈ 0	≈ 0	-35,1
BaFBr	290	1,9921	245,9	9,0	0,4	28,4	4,0	-34,9
BaFI	291	1,9914	541,8	12,0	0,5	43,1	4,1	-34,1

(T en Kelvin, b_K^q en 10^{-4} cm $^{-1}$, A en Gauss)

breux autres auteurs d'ailleurs), $b_2^0 = D$ pour Mn^{2+} , est différente de celle donnée par Abragam et Bleaney (12), $b_2^0 = 2D/3$, qui est théoriquement la seule correcte. Cependant la forme utilisant le paramètre D en lieu et place du paramètre b_2^0 dans l'hamiltonien de spin est historiquement la plus ancienne et l'équivalence $b_2^0 = D$ est la plus fréquemment rencontrée dans les publications. En conséquence, nous proposons donc de conserver cette dernière relation parce qu'elle facilite la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux qui sont cités dans la littérature et qu'elle permet, dans notre cas notamment, d'utiliser la même forme de l'hamiltonien de spin (jusqu'aux termes de 4e ordre s'entend) aussi bien pour les ions S issus d'une configuration d^5 que pour ceux provenant d'une configuration f^7 .

D'autre part, la valeur expérimentale $b_2^0 (= D)$ du paramètre de l'hamiltonien de spin citée par Zevenhuijzen et collaborateurs (15) pour le système $SrFCl:Mn^{2+}$ est nettement inférieure à celle déterminée par Cevey et Lacroix (13) avec laquelle nos mesures coïncident.

Notons encore, par ailleurs, que parmi les systèmes étudiés, plusieurs n'ont pas donné les résultats que nous avions escomptés. Ainsi, nous n'avons pas pu observer (même à très basse température) le gadolinium dans les composés $BaFBr$ et $BaFI$.

En outre le spectre du manganèse bivalent dans cette série

de cristaux ne présente de structures (fines, hyperfines et superhyperfines) entièrement résolues que dans le cas du fluorochlorure de strontium. Dans les autres composés, seule une large transition (parfois partiellement structurée) aux environs de $g = 2$ se manifeste à 300 K.

Par un abaissement de la température cependant, les systèmes étudiés se différencient quelque peu. Ainsi dans CaFCl:Mn^{2+} par exemple, des mesures à la température de l'hélium liquide révèlent plusieurs raies supplémentaires à côté de la transition intense à $g \approx 2$. Celle-ci est alors essentiellement résolue en 6 composantes hyperfines, cette dernière particularité uniquement étant par ailleurs aussi observée dans les composés BaFBr et BaFI . Il n'en va pas de même pour le système BaFCl:Mn^{2+} dans lequel le signal RPE disparaît, dans une plage étroite de température (pratiquement comprise entre 40 et 25 K environ), par élargissement de la transition à $g \approx 2$.

Enfin il ne nous a pas été possible, et ce malgré plusieurs essais, d'observer l'incorporation du fer trivalent, ion S lui aussi, dans ces composés. Ce dernier phénomène est probablement lié à la nature volatile des halogénures de fer qui s'échappent lors de la cristallisation.

Dépendance en température

Nous avons étudié l'influence de la température sur le paramètre b_2^0 exclusivement, les autres paramètres étant moins affectés en valeur absolue par la température (dans la suite du texte, nous avons omis d'écrire les indices q et k , b_2^0 mis à part, des diverses grandeurs envisagées sous point 2.2, dépendance en température).

La figure 6 montre le comportement caractéristique du paramètre de structure fine b_2^0 de l'un des systèmes étudiés avec la température (voir page suivante). Le tableau C lui contient l'ensemble des données expérimentales relatives à la variation du terme b_2^0 avec la température (voir plus loin), cette variation étant analysée au moyen d'une courbe analytique de la forme $b_2^0(T) = A + B \cdot \coth C/T$.

4.3 SPECTRES ELECTRONIQUES

Les différents spectres relevés (voir par exemple la figure 7 ci-après) nous ont permis d'obtenir les valeurs résumées dans le tableau D (voir plus loin), la marge d'erreur sur la position des maxima d'émission étant estimée à 100 cm^{-1} environ.

Nos mesures concordent bien pour les composés CaFCl , SrFCl et BaFCl avec celles qui sont citées dans la littérature. Cependant, contrairement aux résultats de Tanguy et colla-

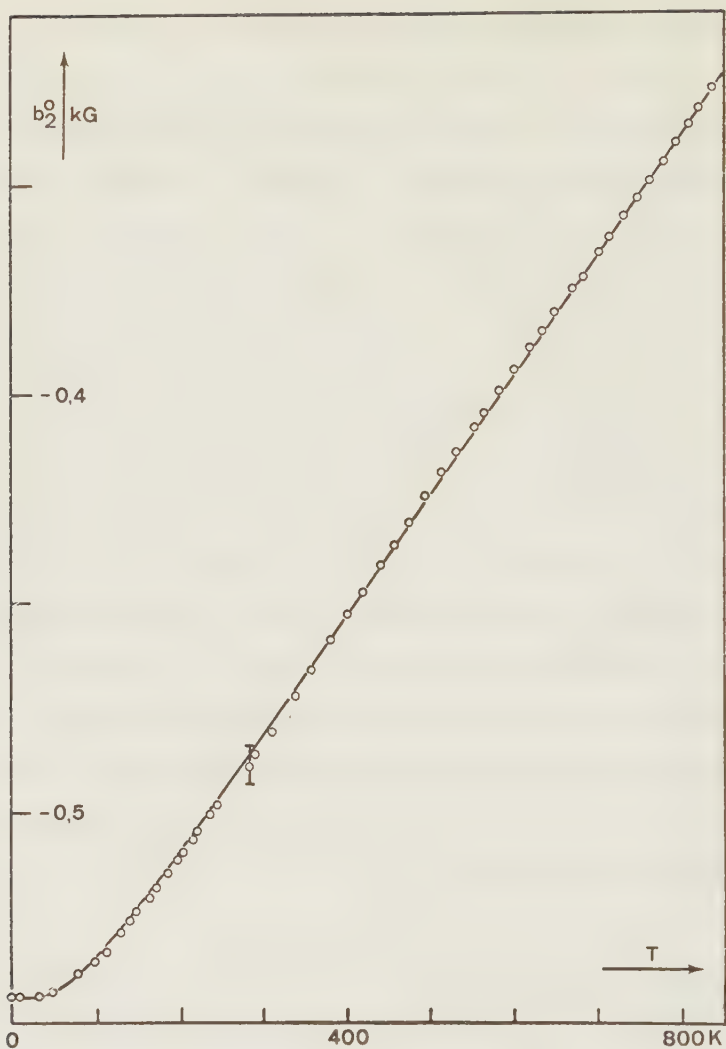


Figure 6

Variation du paramètre expérimental b_2^0 de l'hamiltonien de spin avec la température pour le système SrFCl:Eu^{2+}

Les points représentent les valeurs expérimentales déterminées à partir du spectre RPE, la courbe en trait plein correspond à une fonction du type cotangente hyperbolique.

TABLEAU C

Analyse de la variation du paramètre b_2^0
de structure fine avec la température

MANGANESE

Composé	B	C	$\bar{\nu}$	B/C
SrFC1	-16,8	44,0	61	-0,382

GADOLINIUM

Composé	B	C	$\bar{\nu}$	B/C
CaFC1	5,0	60,0	83	0,083
SrFC1	7,0	75,0	104	0,093
BaFC1	6,4	56,0	78	0,114

EUROPIUM

Composé	B	C	$\bar{\nu}$	B/C
CaFC1	25,0	85,0	118	0,294
SrFC1	27,0	93,5	130	0,289
BaFC1	10,5	62,0	86	0,169
BaFBr	4,7	33,0	46	0,142
BaFI	1,3	21,0	29	0,062

[B en Gauss, C en Kelvin, $\bar{\nu}=2kC/hc$ en cm^{-1}]

Les valeurs citées dans le tableau sont celles qui interviennent dans l'expression $b_2^0(T)=A+B\coth C/T$.

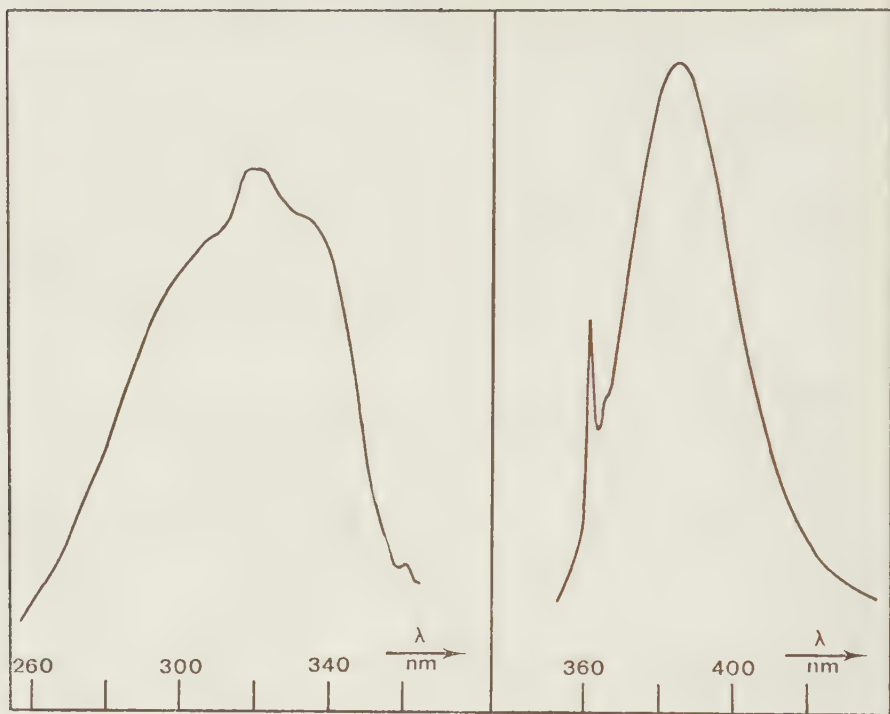


Figure 7

Spectres électroniques du système BaFCl:Eu^{2+}
à température ambiante

Dans la partie gauche on a relevé le spectre d'excitation, dans la partie droite le spectre d'émission. Sur ce dernier on notera la présence aux environs de 360 nm d'une raie étroite attribuée à une transition f-f, la bande large étant due à la transition d-f.

TABLEAU D

Paramètres caractéristiques des spectres électroniques
d'émission de l'euporium incorporé dans les composés
du type MeFX

Composé	$4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$	$^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$
CaFCl	23.800	27.400 (*)
SrFCl	24.700	27.600
BaFCl	25.100	27.600
BaFBr	25.000	27.400
BaFI	24.700	27.500

Unité: cm^{-1}

(*) Tanguy B. et coll.(1974)

Les valeurs indiquées dans le tableau correspondent aux positions (en nombres d'onde) des maxima d'intensité. Les mesures ont été effectuées à température ambiante pour la transition d-f, à 77 K pour la transition f-f.

borateurs (16), il ne nous a toutefois pas été possible de mettre en évidence la transition f-f dans le cas des cristaux du composé CaFCl dopé à l'euporium. Cela pourrait peut-être provenir du fait que ces auteurs utilisent des échantillons dont la concentration initiale en euporium est de l'ordre de 3%, soit environ 10 fois supérieure à celle que nous avons adoptée, et que même dans leur cas l'intensité de la transition demeure faible.

De manière générale, le rapport des intensités des transitions d-f aux transitions f-f est tel qu'à température ambiante la transition d-f prédomine, alors que c'est la transition f-f qui gagne en intensité lors d'un abaissement de la température.

4.4 SPECTRES RAMAN

Les données fournies par la spectroscopie Raman à température ambiante sont indiquées dans le tableau E. L'erreur absolue sur la position des transitions est estimée à 2 cm^{-1} .

TABLEAU E

Nombres d'onde et symétries des modes de vibration Raman des composés du type MeFX

Composé	E_g	A_{1g}	E_g	A_{1g}	B_{1g}	E_g
CaFC1	156	192	209	265	252	336
SrFC1	107(*)	155(*)	164	194	241	296
BaFC1	82	132	143	165	216	251
BaFBr	76	103	109	123	211	238
BaFI	67	78	111	102	203	219

Unité: cm^{-1}

(*) Scott J.F.(1968)

Des mesures de polarisation nous ont permis d'assigner les types de symétrie des vibrations. Mentionnons encore que l'ensemble de nos résultats est en accord avec ceux donnés par Scott pour les composés SrFCl , BaFCl et BaFBr (9). Nous présentons dans la figure 8 (voir page suivante) un spectre Raman caractéristique des substances étudiées.

4.5 SPECTRES ENDOR ET STRUCTURE SUPERHYPERFINE

L'étude des spectres ENDOR n'a malheureusement fourni de résultats que dans les systèmes $\text{SrFCl}:\text{Gd}^{3+}$ et $\text{BaFCl}:\text{Gd}^{3+}$. Qui plus est, elle n'a porté dans les deux composés que sur la résonance des ligandes fluor. La figure 9 (voir plus loin) présente un spectre ENDOR caractéristique d'un des systèmes étudiés à basse température.

La théorie montre que les fréquences ENDOR dépendent de la constante hyperfine transférée (ou superhyperfine). L'interaction de l'ion paramagnétique étudié est telle que ces fréquences ENDOR passent par un extremum lorsque le champ magnétique est aligné avec la direction de la liaison à l'endroit du ligande. En conséquence il est possible, en relevant la variation angulaire du spectre ENDOR, de déterminer les directions de ces liaisons par rapport à l'axe C_4 (angle α_{ENDOR}).

Les valeurs obtenues de l'angle α_{ENDOR} ainsi défini sont données dans le tableau F (voir ci-après). La précision de

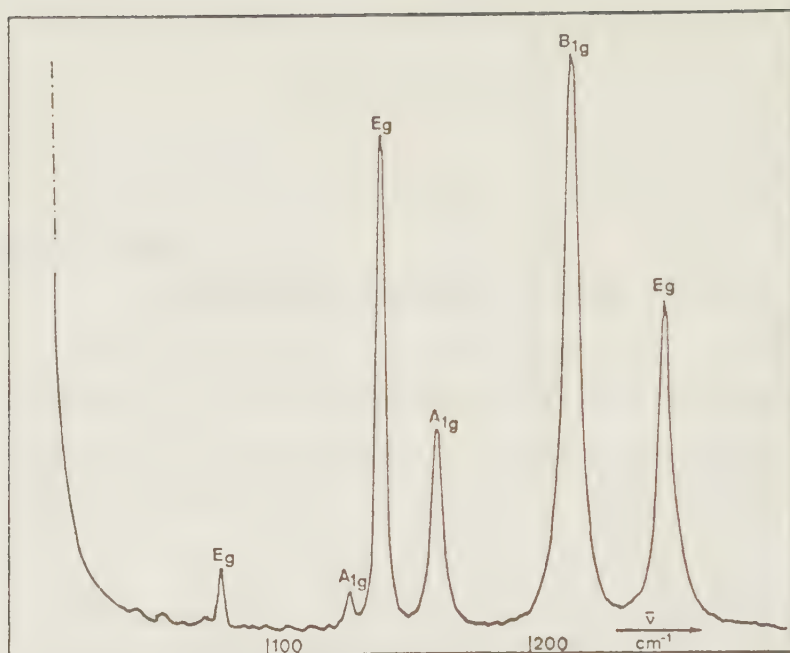


Figure 8

Spectre Raman du composé BaFCl
relevé à température ambiante

Le trait en pointillé sur la gauche du diagramme schématise la diffusion Rayleigh très intense. On distingue sur le spectre les 6 transitions prévues par l'analyse théorique des modes de vibration.

$\bar{\nu}$ représente le déplacement relatif des transitions Stokes par rapport à la raie laser.

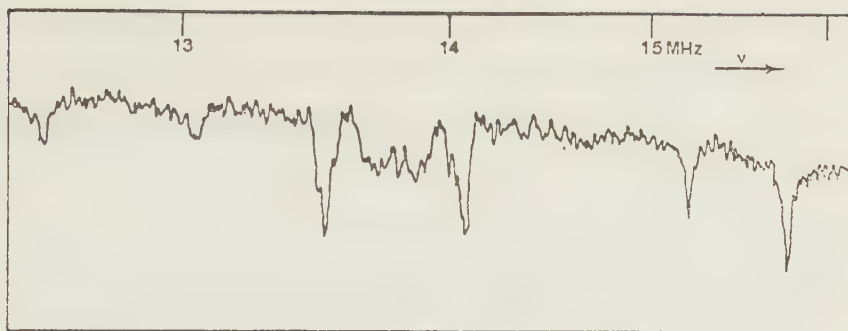


Figure 9

Spectre ENDOR du système SrFC1:Co^{3+} à 4,2 K ($\vec{H} \parallel C_4$)

Les raies que l'on observe sur le spectre sont dues à la résonance magnétique nucléaire des ligandes fluor et sont obtenues par l'intermédiaire de la saturation de la transition $+\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$ de résonance paramagnétique électronique du système.

nos mesures correspond à une erreur de $\pm 2^\circ$ sur la valeur de cet angle. Pour comparaison nous avons aussi reporté dans le tableau les valeurs de l'angle α que l'on détermine par la méthode de diffraction aux rayons X.

Par ailleurs nous avons déjà mentionné que le manganèse présentait dans SrFC1 une structure superhyperfine observable en RPE. En fait, l'ion paramagnétique ne manifeste d'interaction résolue qu'avec les 4 fluors immédiatement voisins. De l'analyse de la structure superhyperfine il

est possible d'évaluer l'angle que fait l'axe de symétrie du tenseur superhyperfine avec l'axe C_4 du cristal (angle α_{SHF}). Nous avons également reporté cette grandeur dans le tableau F.

TABLEAU F

"Géométrie locale" déterminée par RPE et ENDOR des systèmes étudiés

Système	α_{ENDOR}	α_{SHF}	α
SrFC1:Gd ³⁺	59	--	55,8
BaFC1:Gd ³⁺	62	--	56,0
SrFC1:Mn ²⁺	--	64 (*)	55,8

Unité: degré

(*) Cevey D. et Lacroix R.(1970)

Les valeurs de l'angle α sont celles que l'on obtient pour un réseau non perturbé par l'introduction d'impuretés paramagnétiques (voir tableau A).

La valeur donnée dans la référence 15 de cet angle est 61° . Il est à noter que l'erreur absolue sur la valeur de l'angle α_{SHF} est relativement grande. Toutefois les valeurs obtenues sont pour les deux déterminations (références 13 et 15) plus grandes que la valeur mesurée au moyen de la technique de diffraction aux rayons X. Enfin il ne nous a pas été possible de mettre en évidence une variation de cet angle α_{SHF} avec la température.

5. DISCUSSION

5.1 STRUCTURE DES CRISTAUX

Les composés du type $PbFCl$ auquel appartiennent les systèmes que nous avons étudiés présentent des liaisons essentiellement ioniques: les métaux sont généralement fortement électropositifs et les métalloïdes F et X électro-négatifs. Nous pouvons donc les considérer comme formés de cations et d'anions en accord avec les distances interatomiques observées.

La structure $PbFCl$ des composés MeX peut être visualisée comme étant constituée d'un feuillet plan de tétraèdres d'atomes Me, chaque tétraèdre contenant exactement en son centre un atome F et sa formule est donc Me_4F . Dans le feuillet chaque atome Me appartient simultanément à 4 tétraèdres contigus de telle façon que la symétrie du feuillet soit quadratique et que sa composition moyenne soit $(MeF)_2$. Entre deux feuillets voisins de tétraèdres se loge une double couche du second métalloïde X, chaque atome X étant situé dans la cavité existant dans le feuillet contigu de tétraèdres. Sur la figure 10 nous avons représenté un fragment du réseau cristallin pour illustrer notre description (voir page suivante). Le concept structural précédemment énoncé est supporté par le fait que l'épaisseur d'un feuillet définie par le produit Zuc est sensiblement

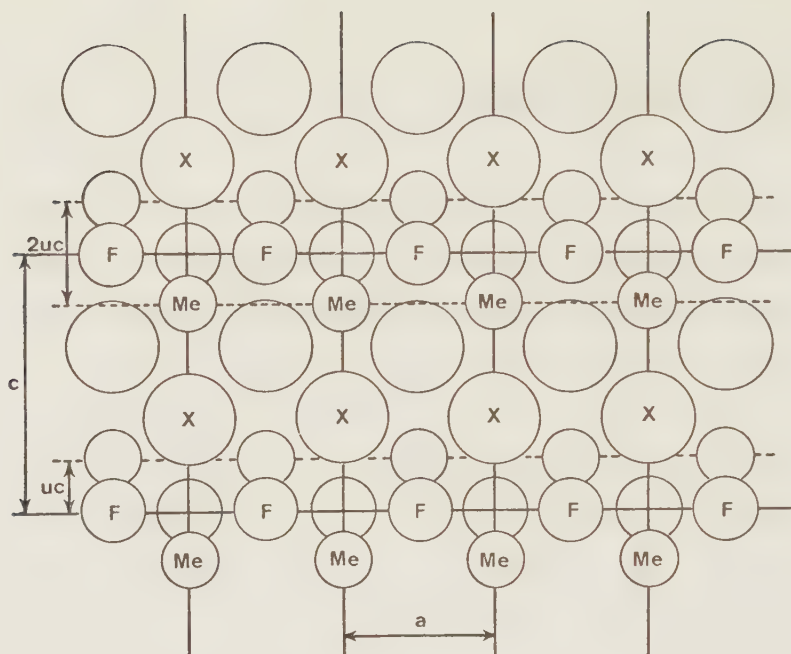


Figure 10

Vue frontale d'une portion de cristal d'un composé MeFX

On distingue des couches composées d'atomes du type Me et F entre lesquelles s'intercalent des doubles couches d'halogènes X.

Les atomes portant les inscriptions Me, F et X appartiennent tous au même plan (plan de la figure). Les atomes laissés en blanc sont aussi contenus dans un plan mais celui-ci est déplacé d'une distance $a/2$ parallèlement au plan de la figure.

constante quel que soit l'anion X. Dans tous les cas l'épaisseur du feuillet $(\text{MeF})_n$ est très inférieure à la demi-hauteur de la maille, étant habituellement comprise entre 0,3 et 0,4c (17,18).

On notera à ce point que les distances MeF sont toujours remarquablement proches des distances calculées à partir de la somme des rayons ioniques $r_{\text{Me}^+} + r_{\text{F}^-}$, ce qui n'est pas le cas des distances MeX et principalement de la distance MeX_0 (voir figure 2 et tableau A).

Il est peut-être aussi utile en cet endroit de mentionner que la structure de la partie contenant les atomes Me et F est très similaire à celle des composés MeF_2 qui cristallisent dans le type fluorine. La constante de réseau des composés CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 est dans l'ordre 5,45 - 5,86 et 6,18 Å et les dimensions correspondantes sont 5,51 - 5,84 et 6,21 Å dans CaFCl , SrFCl et BaFCl respectivement. Les distances d'une couche de métal Me à une couche de fluor F sont 1,36 - 1,47 et 1,55 Å dans les composés MeF_2 . Elles prennent les valeurs 1,34 - 1,40 et 1,48 Å dans les composés correspondants du type MeFCl . Il n'y a par contre pas d'analogie entre les composés MeX_2 et la double couche Me-X-X-Me (19).

On peut ainsi proposer le schéma suivant pour la répartition des forces à l'intérieur du cristal

- une couche $(\text{MeF})_n$ dans laquelle les liaisons sont fortes et qui assure le squelette

bidimensionnel du cristal

- une double couche d'ions X qui crée une liaison plus ou moins labile entre les feuillets rigides. Cette liaison est d'autant plus faible que l'ion X est volumineux (20).

Ces deux points sont corroborés notamment par la valeur des constantes de force tirées des spectres de vibration (21). En effet, on montre par exemple dans le cas du composé BaFCl que la constante de force Ba-F_i ($i = 1, \dots, 4$) vaut $1,56 \cdot 10^4$ dyne/cm alors qu'elle est inférieure à $0,1 \cdot 10^4$ dyne/cm pour les liaisons $\text{Cl}_j\text{-Cl}_g$ ($j = 5, \dots, 8$). La première proposition du schéma des forces trouve encore une confirmation dans la valeur relativement faible des constantes des liaisons Ba-Cl_j et Ba-Cl_g ($0,3 \cdot 10^4$ dyne/cm chacune), ainsi que dans le fait que les impuretés paramagnétiques substituant le métal manifestent une interaction toujours prépondérante avec les atomes de fluor (voir RPE et ENDOR).

L'examen des valeurs du tableau A semble par ailleurs indiquer que ce sont bien les liaisons à l'intérieur de la couche $(\text{MeF})_n$ qui sont déterminantes pour la géométrie précise de la maille entière. En effet, si l'on considère par exemple la figure 11 (voir page suivante) sur laquelle nous avons reporté les distances expérimentales entre les halogènes de la double couche en fonction du volume de la maille unité, on voit que ces dernières présentent des dé-

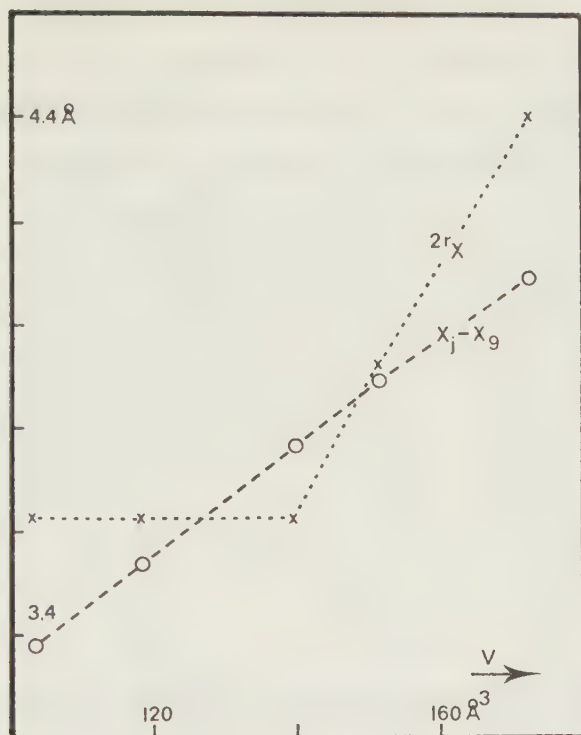


Figure 11

Distance $X_j - X_9$ avec $j=5, \dots, 8$ (voir figure 2) et somme des rayons ioniques $2r_X$ en fonction du volume de la maille élémentaire

Le volume V de la maille élémentaire croît dans l'ordre des composés CaFCl , SrFCl , BaFCl , BaFBr , BaFI .

viations importantes aussi bien positives que négatives par rapport aux valeurs que l'on peut calculer notamment

à partir de la somme des rayons ioniques.

La seconde proposition est étayée par le fait que les composés du type MeFX se clivent très facilement selon des plans perpendiculaires à l'axe C_4 . C'est probablement une double couche d'anions X qui est séparée (6,19). En outre les composés avec de grands cations et de petits anions sont stables vis-à-vis de l'eau, par exemple BaFCl n'est décomposé que par l'eau chaude. La stabilité décroît cependant avec la taille du cation et avec le rayon croissant de l'anion X (22).

5.2 RPE

Systématique des paramètres de l'hamiltonien de spin

L'interprétation de la nature physique profonde des paramètres de l'hamiltonien de spin a donné lieu à des travaux fort nombreux. La difficulté essentielle réside dans le fait que le mécanisme intime de la dépendance de ces paramètres avec la nature des ligandes et leur position géométrique précise est mal connu. Toutefois une certaine somme de corrélations empiriques (résumées sur la figure 12 à la page suivante) peut être relevée dans la littérature malgré la carence déjà signalée d'un nombre suffisant de contributions systématiques.

Ainsi le paramètre b_4 de l'hamiltonien de spin que l'on

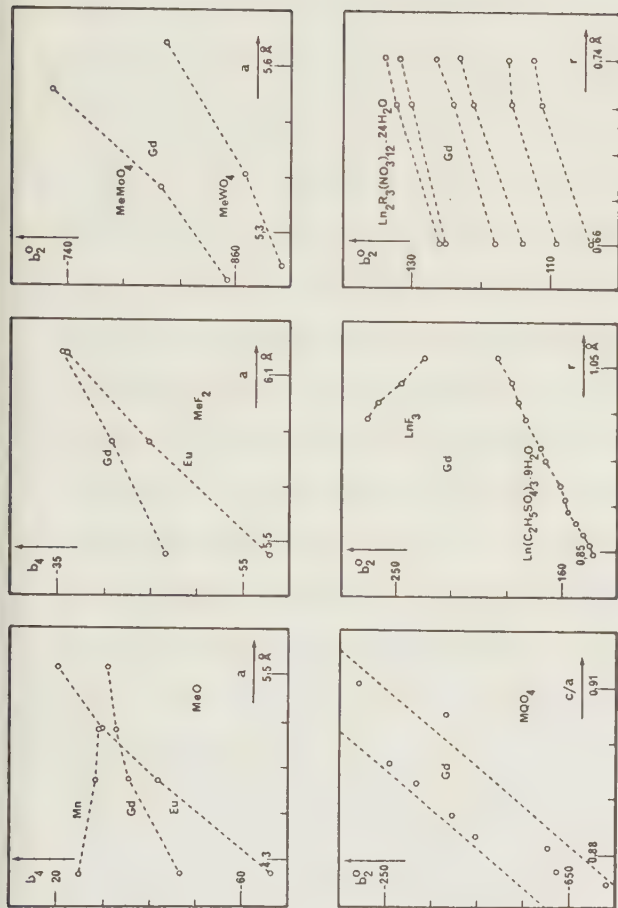


Figure 12

Systématique des paramètres de l'hamiltonien de spin (voir texte)

On a reporté dans tous les cas le paramètre b_4 (cubique) ou b_2^O (symétrie plus basse) de l'hamiltonien de spin (unité: 10^{-4} cm^{-1}) en fonction de "l'environnement géométrique" de l'impureté paramagnétique pour différents composés.

détermine lorsque l'impureté paramagnétique occupe un site dont l'environnement est cubique varie de manière pratiquement linéaire pour le Mn^{2+} et l' Eu^{2+} avec la constante de réseau a pour les composés du type MeO , Me étant l'ion alcalino-terreux (dans l'ordre Mg, Ca, Sr, Ba) substitué par l'impureté paramagnétique. Une tendance similaire est observée pour le Gd^{3+} dans cette même série de composés avec toutefois une corrélation non linéaire (23-27).

On observe de manière analogue une correspondance linéaire, tant pour l' Eu^{2+} que pour le Gd^{3+} , dans les fluorures alcalino-terreux, entre le paramètre b_4 et la distance ion S-atome de fluor plus proche voisin (24,28).

Une symétrie aussi élevée n'est toutefois pas une condition nécessaire pour observer un tel comportement. Ainsi dans les séries isostructurales des tungstates et des molybdates alcalino-terreux dopés au gadolinium trivalent, le paramètre de l'hamiltonien de spin b_2^0 de symétrie tétragonale décroît systématiquement (en valeur absolue) en fonction des dimensions de la maille cristalline (29). De même Urban montre que l'anisotropie de la maille élémentaire reflétée par le rapport c/a joue un rôle dominant dans le terme quadrupolaire b_2^0 du Gd^{3+} introduit dans une série de cristaux isomorphes du type MQO_4 (avec $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$ et $\text{Q} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) ayant la structure de la zircone (30). Un travail considérable a aussi été réalisé sur la série des éthylsulfates de "terres rares" de formule

$\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ et Y (31,32,33) et sur les trifluorures LnF_3 avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ et Nd (34) dopés au gadolinium. Dans ces deux séries de composés il a été possible de montrer qu'il existait une relation linéaire entre le paramètre b_2^0 et le rayon ionique de la terre rare substituée.

Un comportement identique du gadolinium trivalent est observé dans le cas des composés répondant à la formule générale $\text{Ln}_2\text{R}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ avec $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ et $\text{R} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ pour lesquels b_2^0 croît aussi bien avec la taille de la terre rare qu'avec celle du rayon ionique du métal R (35,36).

Ces nombreux exemples tendent à montrer qu'il existe vraisemblablement une relation qui ne saurait être fortuite entre les paramètres de l'hamiltonien de spin du système paramagnétique et l'environnement chimique et géométrique particuliers de l'ion S étudié. Nous verrons ultérieurement comment le modèle de Newman tente de rendre compte de ce phénomène.

Toutefois nous pouvons déjà tirer les corrélations suivantes des systèmes que nous avons étudiés. Nous constatons d'abord de manière générale que pour les composés dopés au gadolinium que nous avons pu mesurer, la variation du paramètre b_2^0 de CaFCl à BaFCl est moindre que pour l'euprium introduit dans les mêmes cristaux. Par ailleurs, il

est possible de relever que dans la série des composés MeFX ce même terme b_2^0 croît de manière pratiquement linéaire (confirmation par la méthode des moindres carrés) avec la valeur de la constante de réseau a , et ce aussi bien pour le Gd^{3+} que pour l' Eu^{2+} (voir figure 13 page suivante).

Il est en outre intéressant de mentionner que, dans le cas de l'euporium, la valeur de ce paramètre b_2^0 croît parallèlement au degré de covalence des liaisons ion paramagnétique-ligandes dans les divers composés, si l'on admet que celui-ci est reflété par la valeur (absolue) décroissante de la constante de structure hyperfine (37,38). On observe des corrélations similaires dans les oxides alcalino-terreux pour l' Eu^{2+} (23,25) et le Mn^{2+} (12,26), dans les fluorures MeF_2 pour l' Eu^{2+} (28) ou dans les composés ZnZ ($Z = O, S, Se, Te$) pour le Mn^{2+} (12).

Toujours dans l'optique d'une systématique des paramètres de l'hamiltonien de spin l'on constatera, dans le cas de l'euporium, que la valeur absolue du paramètre b_2^0 ainsi que le facteur spectroscopique g suivent assez fidèlement la variation de la position énergétique de la bande électronique d (tableau D). Il est aussi possible d'évaluer les valeurs du facteur g au moyen de la formule théorique établie par Lacroix (39) reliant celles-ci à la position du niveau $^6P_{7/2}$. Il semble toutefois que la relation proposée ne soit pas essentiellement vérifiée du point de vue

expérimental.

On notera enfin que, comparés au Mn^{2+} de configuration $3d^5$, les ions S issus d'une configuration $4f^7$ (Eu^{2+} et

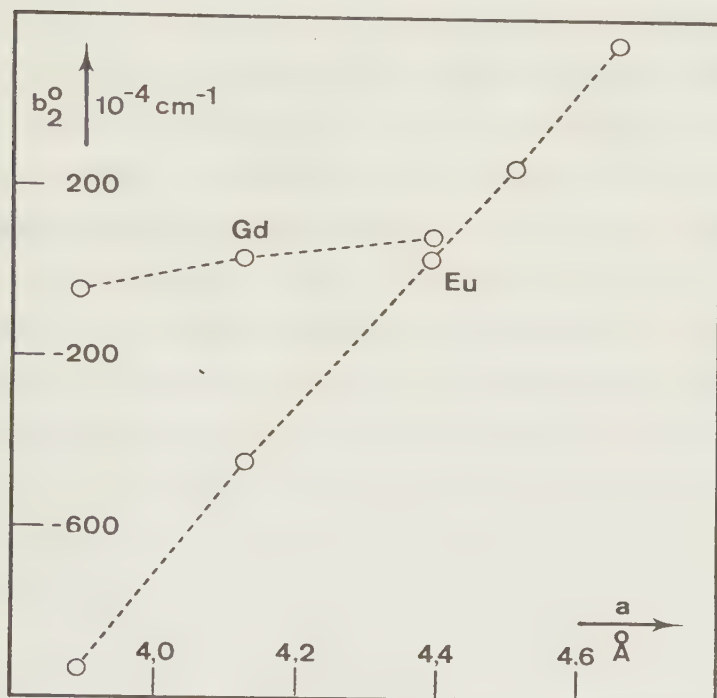


Figure 13

Paramètre b_2^0 de l'hamiltonien de spin en fonction de la constante de réseau a des composés étudiés

On constate une relation quasi linéaire entre les deux grandeurs tant pour l' Eu^{2+} que pour le Gd^{3+} .

Gd^{3+}) ne présentent pas d'interaction notable (structure superhyperfine) dans aucun des composés avec l'environnement, ce qui est compréhensible de par le fait que la couche 4f est une couche interne.

Le comportement des systèmes $BaFBr:Gd^{3+}$ et $BaFI:Gd^{3+}$ n'est pas aisément interprétable de par le fait qu'aucun signal n'est détecté, et ce à toute température. Par contre, pour les composés dopés au Mn^{2+} , nous pensons pouvoir affirmer que l'allure particulière des spectres relevés est due dans tous les cas (sauf celui de $SrFCl$) à des mouvements de l'ion paramagnétique au sein du cluster.

Cette même hypothèse d'ailleurs permet d'expliquer par exemple les observations expérimentales effectuées sur des échantillons monocristallins des composés Cs_2HfCl_6 et Cs_2ZrCl_6 de symétrie cubique. En effet, Maniv et collaborateurs (40) ont ainsi été capables de reconstituer théoriquement l'allure des spectres RPE en supposant le saut de l'ion S entre trois sites cristallins équivalents. Cependant, dans les composés que nous avons étudiés, la symétrie locale plus basse complique considérablement l'approche du problème. On peut effectivement supposer divers types de mouvement, notamment le saut de l'ion manganèse entre plusieurs sites (fluors et halogènes X) ou l'oscillation de sa position le long de l'axe C_4 . Dans ce dernier cas, on peut même envisager une amplitude de mouvement telle que l'impureté traverse (par un effet

tunnel identique à celui observé dans NH_3) le plan des atomes de fluor en direction de l'halogène X situé immédiatement au-dessous du plan.

Bien qu'il soit cependant possible d'adapter la technique de calcul proposée par Maniv et collaborateurs à notre problème particulier, c'est en raison de l'importance et de la complexité du travail théorique que nous y avons renoncé.

Influence de la température

La résonance paramagnétique des ions à l'état S a été fréquemment mesurée sous l'influence de paramètres extérieurs notamment température et pression (isotrope ou uniaxiale). Remarquons d'abord que la plupart des paramètres b_4 (symétrie cubique) et b_2^0 (symétrie plus basse) du Gd^{3+} sont négatifs et que leur valeur absolue décroît avec un accroissement de la température (3). C'est ainsi qu'Abraham et Boatner (41) ont étudié la variation du paramètre b_4 de l'hamiltonien de spin en symétrie cubique avec la température pour 10 composés: dans tous les cas le terme b_4 est négatif et croît avec la température. Il en va de même du paramètre b_2^0 pour les composés du type scheelite (3,29) et pour ceux du type zircone (30). On montre, dans ce dernier cas, qu'il y a un certain parallélisme entre le degré d'expansion anisotropique de la maille avec la température

(variation du rapport c/a) et la variation de b_2^0 (42). Un argument analogue est développé dans le cas des doubles nitrates (36).

La plupart des interprétations de la variation du paramètre b_2^0 avec la température est donnée dans la littérature sous la forme de la cotangente hyperbolique introduite par Pffister et collaborateurs (7) qui supposent le couplage de l'ion paramagnétique avec un mode de vibration résonnant. Plusieurs faits expérimentaux peuvent être relevés à ce sujet. S'il est vrai que la coth représente fidèlement les résultats mesurés dans nombre de cas, il en est dans lesquels cette propriété n'est pas vérifiée (43-46). Par ailleurs, il est d'autres courbes analytiques qui permettent elles aussi de reproduire de manière satisfaisante la variation de b_2^0 avec la température (47). En outre, il est des cas où l'accord entre les fréquences des modes de vibration déterminées par RPE et celles obtenues par d'autres méthodes (IR ou Raman par exemple) n'est pas réalisé (48,49). Ce dernier point met directement en doute la validité de l'hypothèse du couplage avec un mode de vibration, ceci d'autant plus que d'autres effets (dilatation volumique, constante de rigidité) présentent le même comportement en coth avec la température (48,50). Quoi qu'il en soit nous pouvons dans notre cas faire les constatations suivantes. Notons tout d'abord que nous avons volontairement restreint notre analyse au modèle

utilisant la coth, et ce parce qu'il ne nous est pas possible à partir des résultats expérimentaux de trancher pour l'un ou l'autre, voire une combinaison, des mécanismes envisagés sous 2.2. Par ailleurs l'expression mathématique correspondante est dans ce cas la plus simple.

La variation de b_2^0 avec la température est donnée approximativement à haute température par le rapport B/C. On observera, aussi bien pour l' Eu^{2+} que pour le Gd^{3+} , que les valeurs de ce rapport (voir tableau C) sont toutes positives (le système $\text{SrFCl}:\text{Mn}^{2+}$ est le seul, quant à lui, à présenter une diminution du paramètre b_2^0 avec un accroissement de la température), mais qu'il n'existe pas de lien manifeste entre la grandeur du paramètre b_2^0 et sa variation avec la température, phénomène déjà relevé dans la littérature (30). On notera en outre que les deux paramètres B et C (Eu^{2+} et Gd^{3+}) présentent une variation en parallèle contrairement à la théorie qui prévoit qu'elle doit se faire en sens opposé (7,51).

Ces deux paramètres ont la particularité d'être maximum, pour les deux ions S (Eu^{2+} et Gd^{3+}), dans le cas du fluorochlorure de strontium SrFCl . Il est remarquable à ce point de relever que c'est le seul composé dans lequel le Mn^{2+} présente un spectre RPE entièrement résolu.

Enfin la tendance globale de la grandeur $\bar{\nu}$ est à la décroissance de CaFCl à BaFI et c'est là précisément le comportement observé des fréquences de vibration tirées

des spectres Raman (voir tableau E). Qui plus est, l'ordre de grandeur déterminé à partir des spectroscopies RPE et Raman est le même, sans qu'il y ait toutefois concordance exacte entre les valeurs obtenues par les deux méthodes. Nous avons aussi utilisé l'expression

$$b_2^0(T) = A + P.T^4 \cdot \int_0^{\theta/T} x^3 dx / (e^x - 1)$$

pour représenter la dépendance du paramètre de l'hamiltonien de spin avec la température. Toutefois, du fait de la difficulté technique relative que présente son évaluation, n'avons-nous appliqué cette formule qu'au système SrFCl:Eu^{2+} . Nous obtenons une représentation fidèle des valeurs mesurées pour une température de Debye θ égale à 275 K, l'accord entre la théorie et l'expérience étant par ailleurs tout aussi satisfaisant que celui offert par la cotangente hyperbolique.

Modèle de Newman

Les différentes corrélations que nous avons énoncées nous amènent à considérer maintenant l'ensemble de nos résultats à la lumière du modèle de Newman. Cet auteur a effectivement réalisé un travail théorique hautement souhaité et visant à relier systématiquement les innombrables données éparses que l'on trouve dans la littérature. La

base théorique de l'analyse des paramètres de l'hamiltonien de spin a été donnée dans de nombreux articles (voir notamment 4,5,52) et son interprétation physique est relativement claire. On décompose les paramètres déterminés expérimentalement en terme des contributions individuelles de chacun des ligandes entourant l'impureté paramagnétique dans le cristal (premiers voisins). Le modèle le plus simple de ce type est obtenu en sommant les contributions de chaque ligande et en négligeant les effets d'interactions ligande-ligande. Récemment deux caractéristiques importantes du champ cristallin ont pu être mises en évidence

- la contribution dominante n'est pas électrostatique mais due à des effets de recouvrement et de covalence.
- les ions coordonnés (ou ligandes) constituent la contribution dominante du champ cristallin.

Dans le modèle de Newman, appelé couramment modèle de superposition, on fait l'hypothèse que le champ cristallin total peut être construit à partir d'une somme de contributions axialement symétriques dues aux ligandes. La difficulté essentielle pour appliquer le modèle de superposition est de déterminer exactement où les ions coordonnés sont situés. Les positions précises de tous les ions dans un cristal peuvent en principe être obtenues par analyse aux rayons X. Certaines conditions toutefois font que cela n'est pas toujours réalisé pour deux raisons:

- dans beaucoup de cas les positions des ions dans une maille compliquée sont difficiles à déterminer précisément. On fait alors en effet souvent l'hypothèse que pour une série de cristaux isomorphes les ions ont des positions relatives identiques dans la maille unité.
- la plupart des études expérimentales sont entreprises en utilisant des ions substitués qui causent des distortions locales dans le cristal. Les ligandes ont de ce fait des positions légèrement différentes de celles déterminées pour le cristal hôte.

Un seul ligande situé en une position caractérisée par les coordonnées (R, θ, ϕ) par rapport à un système centré sur l'ion paramagnétique donne la contribution $N_k^q(\theta, \phi) \bar{b}_k(R)$ aux paramètres de l'hamiltonien de spin. Dans cette expression, les paramètres intrinsèques $\bar{b}_k(R)$ représentent le champ cristallin axialement symétrique dû à un unique ligande situé à la distance R du centre de l'ion paramagnétique (il est à noter que la relation fonctionnelle de $\bar{b}_k(R)$ avec R n'est pas connue a priori). Les facteurs de coordination $N_k^q(\theta, \phi)$ sont des fonctions explicites de la position angulaire du ligande (harmoniques tesserales non normalisées).

En accord avec le modèle de superposition, les paramètres observés de l'hamiltonien de spin peuvent être exprimés

comme une simple somme sur les contributions des ligandes coordonnés (dénotés λ)

$$b_k^q = \sum_{\lambda} N_k^q(\theta_{\lambda}, \phi_{\lambda}) \cdot \bar{b}_k(R_{\lambda})$$

Dans la plupart des systèmes il y a plusieurs ligandes à une distance donnée R_{λ} , de telle sorte que la somme peut être réécrite

$$b_k^q = \sum_{\mu} b_k(R_{\mu}) \cdot \sum_{\lambda(\mu)} N_k^q(\theta_{\mu\lambda}, \phi_{\mu\lambda})$$

dans laquelle μ dénote tous les ligandes à la distance R_{μ} . Les facteurs de coordination peuvent alors être conventionnellement regroupés pour former l'expression

$$N_k^q(\mu) = \sum_{\lambda(\mu)} N_k^q(\theta_{\mu\lambda}, \phi_{\mu\lambda})$$

de telle sorte que

$$b_k^q = \sum_{\mu} \bar{b}_k(R_{\mu}) \cdot N_k^q(\mu)$$

En pratique, les données des rayons X sont utilisées pour déterminer les quantités $N_k^q(\mu)$ et R_{μ} . Les valeurs expérimentales de b_k^q sont alors utilisées pour obtenir les $\bar{b}_k(R_{\mu})$. Il est ainsi possible, au moins en principe, d'évaluer les $\bar{b}_k(R_{\mu})$ pour toutes distances R_{μ} si le nombre

de paramètres observables pour un k donné égale ou excède le nombre des différentes distances R_{μ} .

Comme la fonction $\bar{b}_k(R)$ ne peut être habituellement obtenue que pour un petit nombre de valeurs de R dans un domaine restreint, Newman fait l'hypothèse qu'une dépendance fonctionnelle simplifiée de la forme

$$\bar{b}_k(R) = \bar{b}_k(R_0) \cdot (R_0/R)^{+t_k}$$

est observée dans ce domaine de R , R_0 étant la distance "d'équilibre" internucléaire du couple ion paramagnétique-ligande considéré (voir plus loin figure 14). Alors $\bar{b}_k(R)$ peut être spécifié en termes de deux paramètres $\bar{b}_k(R_0)$ et t_k .

En utilisant le modèle de superposition pour analyser les paramètres expérimentaux du champ cristallin, on espère graduellement construire un tableau détaillé des valeurs des paramètres intrinsèques $\bar{b}_k(R)$ correspondant à chaque type de ligande. Les résultats de cette analyse peuvent être utilisés

- pour prédire les paramètres du champ cristallin pour de nouveaux systèmes
- déterminer les signes des paramètres dans les cas où ils n'ont pas été obtenus expérimentalement
- prédire les effets de distortions locales et

de contraintes sur le champ cristallin
- fournir un point de rencontre adéquat entre
les résultats expérimentaux et les calculs ab
initio.

Newman a testé la validité de ses hypothèses sur un grand nombre de composés et a montré que son modèle était notamment applicable dans le cas de l'analyse du paramètre b_2^0 qui est celui qui nous intéresse le plus directement. Les données actuelles concernant notamment les ligandes oxygène (52,53,54), fluor (55,56,57) et soufre (58).

La validité de son modèle a aussi été vérifiée dans le cas d'autres paramètres notamment b_4^0 et b_4^4 (59). Son application à l'étude de la polarisabilité des ligandes (60) et des distortions locales (61,62,63) a été également envisagée. Enfin son utilisation semble possible pour des ions S issus d'une configuration $3d^5$ comme le Mn^{2+} et le Fe^{3+} (64,65).

Nous pouvons quant à nous tirer les conclusions suivantes de l'étude que nous avons réalisée. Dans notre cas particulier, l'indice μ porte sur trois valeurs distinctes selon qu'il désigne les espèces inéquivalentes F, X (hors axe C_4) et X (sur axe C_4). L'indice $\lambda(\mu)$ correspondant équivaut dans notre notation propre aux valeurs i, j et 9 respectivement. En conséquence, la forme la plus générale que prend l'expression théorique du terme b_2^0 est dans le cas des composés que nous avons étudiés

$$b_2^0 = \alpha_2^0 \cdot \bar{b}_2(R_F) + \beta_2^0 \cdot \bar{b}_2(R_{X_j}) + \gamma_2^0 \cdot \bar{b}_2(R_{X_g})$$

expression dans laquelle

$$\alpha_2^0 = \sum_{i=1}^4 N_2^0(\theta_{F_i}, \phi_{F_i}) \quad \beta_2^0 = \sum_{j=5}^8 N_2^0(\theta_{X_j}, \phi_{X_j}) \quad \gamma_2^0 = N_2^0(\theta_{X_g}, \phi_{X_g})$$

soit encore

$$\alpha_2^0 = 4 \cdot \frac{1}{2} \{ 3 \cos^2(180^\circ \alpha) - 1 \} \quad \beta_2^0 = 4 \cdot \frac{1}{2} \{ 3 \cos^2 \beta - 1 \} \quad \gamma_2^0 = 1 \cdot \frac{1}{2} \{ 3 \cos^2 \gamma - 1 \}$$

Les valeurs que prennent les angles α et β sont celles indiquées dans le tableau A et définies sur la figure 2, la valeur de γ étant constante et égale à 0° .

Dans l'équation générale donnée ci-dessus il y a donc trois paramètres intrinsèques inconnus qu'il faut déterminer à partir des valeurs expérimentales. Il est toutefois possible d'obtenir une valeur approchée ($\approx 0,0745 \text{ cm}^{-1}$) de $\bar{b}_2(R_F)$ en extrapolant les résultats donnés par Stedman et Newman (56,57). Il faut ensuite décider d'une relation entre les deux inconnues restantes $\bar{b}_2(R_{X_j})$ et $\bar{b}_2(R_{X_g})$. Plusieurs alternatives sont alors possibles à ce niveau selon que l'on admet une relation comme celle proposée par Newman, en vertu de laquelle la dépendance des paramètres intrinsèques avec la distance serait alors de la forme

$$\bar{b}_2(R_{X_j}) = \bar{b}_2(R_{X_g}) \cdot (R_{X_g}/R_{X_j})^{t_2}$$

auquel cas l'expression générale permet d'obtenir le paramètre intrinsèque inconnu

$$\bar{b}_2(R_{X_g}) = \{b_2^0 - \alpha_2^0 \cdot \bar{b}_2(R_F)\} / \{\beta_2^0 \cdot (R_{X_g}/R_{X_j})^2 + \gamma_2^0\}$$

Nous avons reporté dans le tableau G (voir page suivante), sous colonne 1, les valeurs obtenues par cette relation pour l'euporium et pour le gadolinium, dans l'hypothèse où ils occupent la même position que le cation métallique Me dans le cristal non dopé.

Nous avons aussi estimé ces mêmes valeurs pour le gadolinium dans l'hypothèse où il occupe la position "ajustée" que l'on peut déterminer à partir de l'angle fourni par la spectroscopie ENDOR (voir gadolinium ajusté). Cette nouvelle position consiste en un déplacement, par rapport à la position qu'occupe le cation métallique Me dans le cristal hôte, de l'ion gadolinium le long de l'axe C_4 en direction des fluors (voir 5.5). Ce déplacement peut s'accompagner ou non d'une modification (par rapport au réseau non perturbé) de la position des ligandes avec ajustement des distances internucléaires ligande-ligande. Les valeurs que nous reportons ont été calculées selon l'hypothèse que les ligandes occupent la même position que dans le cristal non dopé.

En résumé on trouvera donc dans la colonne 1 les valeurs des paramètres intrinsèques $\bar{b}_2(R_{Cl_g})$, $\bar{b}_2(R_{Br_g})$ et $\bar{b}_2(R_{I_g})$

TABLEAU G

Modèle de superposition de Newman (voir texte)

EUROPIUM

Composé	1	2	3	4	5	6
CaFCI	0,39	0,66	-0,17	-0,28	0,38	0,01
SrFCI	0,22	0,76	-0,08	-0,22	0,34	0,04
BaFCI	0,17	0,82	-0,07	-0,21	0,32	-0,01
BaFBr	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-0,03
BaFI	-0,07	0,23	-0,02	-0,01	0,01	-0,01

GADOLINIUM

CaFCI	0,04	0,06	-0,04	≈ 0	0,04	-0,01
SrFCI	0,02	0,02	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-0,01
BaFCI	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	≈ 0	-0,01

GADOLINIUM AJUSTE

SrFCI	0,54	0,35	-0,03	-0,01	0,03	-0,01
BaFCI	-1,03	4,52	-0,05	-0,02	0,04	-0,01

MANGANESE

SrFCI	—	-0,05	0,01	0,07	-0,07	0,09
-------	---	-------	------	------	-------	------

MANGANESE AJUSTE

SrFCI	-	-0,06	≈ 0	0,06	-0,12	-0,07
-------	---	-------	-----	------	-------	-------

(Unité: cm^{-1})

obtenues au moyen de la relation précédemment mentionnée en utilisant la valeur $t_2=2$, les paramètres ainsi déterminés étant par ailleurs peu sensibles à la valeur de l'exposant t_2 .

On remarque cependant à l'examen de la colonne 1 que les valeurs ainsi obtenues sont, de manière générale, élevées par rapport aux grandeurs correspondantes mentionnées dans la littérature (5). En conséquence, nous pouvons espérer obtenir un meilleur accord des ordres de grandeur en adoptant une dépendance autre des paramètres intrinsèques avec la distance R. Pour ce faire, nous pouvons tester par exemple les grandeurs calculées à partir d'une relation de la forme

$$b_2(R_j) = a \cdot b_2(R_1)$$

l'expression correspondante pour le paramètre intrinsèque à déterminer devenant alors

$$\bar{b}_2(R_j) = \{ \bar{b}_2^0 - \alpha_2^0 \cdot b_2(R_1) \} / \{ \beta_2^0 \cdot a + \gamma_2^0 \}$$

Nous pouvons dès lors, à partir de cette expression, distinguer plusieurs cas ayant des interprétations phénoménologiques simples:

- le cas $a=1$ par exemple signifie donc

$$\bar{b}_2(R_{X_j}) = \bar{b}_2(R_{X_9}) \text{ soit que l'interaction de}$$

l'ion paramagnétique est identique avec les 5

halogènes X. Dans cette hypothèse nous obtenons les résultats mentionnés dans la colonne 2 du tableau G

- le cas $a=0$ signifie que $\bar{b}_2(R_{X_j}) = 0$ c-à-d que l'impureté n'interagit qu'avec l'halogène situé sur l'axe C_4 (voir colonne 3)
- le cas $a=-1$ signifie que l'interaction de l'ion paramagnétique avec les halogènes X_j est égale en grandeur mais de signe opposé à l'interaction avec X_9 (voir colonne 4)
- enfin la conjugaison des valeurs $a=1$ et $\gamma_2^0=0$ (cette dernière posée ainsi arbitrairement par commodité) correspond à l'hypothèse que la contribution à b_2^0 de l'halogène situé sur l'axe est nulle (colonne 5).

On envisagera alors encore une dernière possibilité selon laquelle l'interaction principale de l'ion central n'a lieu qu'avec les atomes de fluor. On obtient ainsi dans ce cas l'équation

$$\bar{b}_2(R_F) = b_2^0 / \alpha_2^0$$

les valeurs calculées au moyen de cette expression étant mentionnées dans la colonne 6.

Nous avons aussi effectué le même genre d'analyse dans le cas du manganèse incorporé dans le fluorochlorure de strontium. Toutefois, c'est la valeur approximative

($\approx 0,06 \text{ cm}^{-1}$) du paramètre intrinsèque $\bar{b}_2(R)$ dû aux ligandes chlore qui est connue cette fois dans la littérature (64). En conséquence, nous pouvons déterminer le paramètre $\bar{b}_2(R_F)$ d'après l'équation

$$\bar{b}_2(R_F) = \{b_2^0 - \bar{b}_2(R_{Cl_9})\} \cdot (\beta_2^0 \cdot a + \gamma_2^0) / \alpha_2^0$$

à partir de laquelle nous pouvons à nouveau distinguer les cas précédemment envisagés (sauf colonne 1).

D'une manière générale, l'hypothèse selon laquelle l'interaction de l'ion paramagnétique pourrait être dans tous les cas nulle avec les ligandes fluor n'a pas été considérée, car elle nous est apparue trop peu réaliste (voir 5.5).

De l'étude du tableau G nous pouvons tirer les conclusions suivantes. Les résultats des colonnes 1,2 et 6 pour l'euprium sont trop élevés pour être compatibles avec les valeurs fournies par la littérature. Les valeurs des colonnes 3,4 et 5 auraient par contre le bon ordre de grandeur, toutefois dans le dernier cas au signe près.

Le gadolinium présente des valeurs pratiquement toutes compatibles du moins en ce qui concerne l'ordre de grandeur. Par contre, dans le cas où il occupe la position ajustée dans le réseau, les résultats des colonnes 1 et 2 sont à nouveau à rejeter.

Enfin pour le manganèse, ce sont les valeurs du cas ajusté

(la position ajustée de l'ion paramagnétique est déterminée à partir de l'analyse de la structure superhyperfine) qui offrent l'ordre de grandeur attendu.

De l'ensemble de ces considérations, nous pouvons déduire que la dépendance proposée par Newman (résultats de la colonne 1) n'est vraisemblablement pas respectée dans les cristaux que nous avons étudiés, mais que la loi que nous avons envisagée (colonnes 3,4 et 5) semble plus généralement appropriée (à l'exception des valeurs de la colonne 2).

L'adoption de cette dernière permet alors notamment de montrer qu'il y aurait effectivement interaction de l'ion paramagnétique avec les halogènes X, mais qu'elle ne serait donc pas identique (voir colonne 2) pour les cinq (à condition de faire en outre l'hypothèse de travail que les résultats obtenus, dans le cas de l'euporium, pour le brome et l'iode doivent avoir le même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le chlore).

Ce premier résultat n'est pas surprenant puisqu'il serait en accord avec le fait que le comportement de l'halogène X_g soit de manière générale relativement différent de celui des quatre autres halogènes X_j (voir 5.1).

Les résultats obtenus des colonnes 3,4 et 5 impliquent cependant d'autres conséquences qu'il est nécessaire maintenant de préciser quelque peu. En effet, rappelons alors à ce point que Newman émet l'hypothèse que la variation d'un

paramètre intrinsèque $\bar{b}_2$ avec la distance R à l'allure indiquée sur la figure 14 (références 56 et 62 notamment).

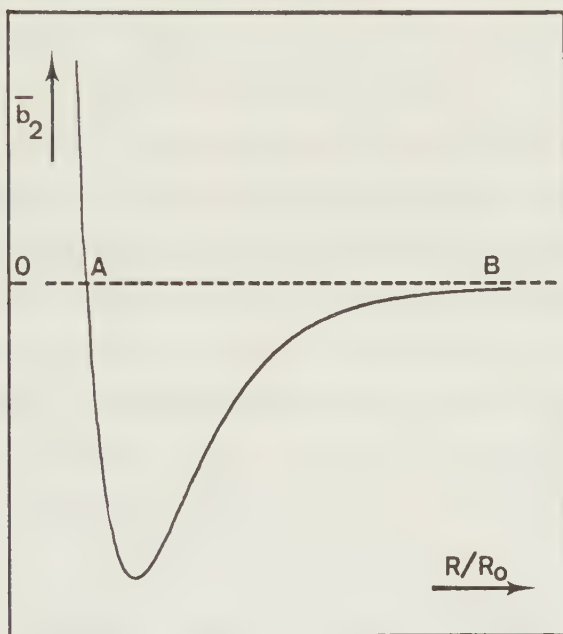


Figure 14

Dépendance générale du paramètre intrinsèque $\bar{b}_2$ avec la distance internucléaire R entre l'ion paramagnétique et le ligande

R_0 représente la distance d'équilibre du système qui peut être différente de la valeur correspondant au minimum de $\bar{b}_2$.

Les trois cas, correspondant aux résultats des colonnes 3, 4 et 5, peuvent alors être considérés dans l'optique d'un tel comportement. Le postulat selon lequel l'halogène X_g n'est pas "lié" à l'ion paramagnétique (colonne 5) semble plausible (voir 5.1). Il conduit à des valeurs acceptables à condition d'admettre que $\bar{b}_2(R_{X_j})$ peut être positif (région $R/R_0 < A$ de la figure 14). Cela présuppose toutefois un ajustement très important (R/R_0 devrait en effet prendre les valeurs A ou B) des distances ion paramagnétique - halogène X_g par rapport au réseau non perturbé.

Par contre, admettre que les halogènes X_j présentent une valeur de $\bar{b}_2(R_{X_j})$ systématiquement nulle semble une hypothèse beaucoup moins soutenable (colonne 3). Cette situation est à nouveau théoriquement réalisable aux positions A et B de la courbe de la figure 14. Elle suppose cependant, cette fois encore, un ajustement considérable des distances. Enfin ce dernier point doit être aussi invoqué pour expliquer les résultats de la colonne 4.

En conclusion, il est nécessaire dans les trois cas d'admettre que le réseau est très fortement déformé au voisinage de l'impureté paramagnétique. Cette tendance pourrait cependant être en accord avec l'analyse du comportement du manganèse, analyse qui montre qu'il est préférable de considérer l'impureté comme occupant une position ajustée dans le réseau (62,66,67). Dans ce dernier cas on obtient

aussi un résultat du bon ordre de grandeur (colonne 6) si l'on admet que le manganèse est en interaction principalement avec les fluors.

A ce point, et si les hypothèses de Newman sont vérifiées, il nous a semblé tentant d'expliquer la variation du paramètre b_2^0 avec la température au moyen de son modèle de superposition. Il est ainsi possible de décrire cette variation par une modification des angles α et β , c-à-d par un déplacement de l'impureté le long de l'axe C_4 . Toutefois les valeurs obtenues sont telles que l'on devrait, par exemple, observer une variation de la structure superhyperfine due aux fluors dans le cas du système SrFCl:Mn^{2+} , phénomène que nous n'avons pas pu mettre en évidence expérimentalement.

En définitive, on relèvera que même dans les cas les plus favorables (et qui ne sont pas forcément les plus réalistes), les grandeurs obtenues des paramètres intrinsèques sont loin de former un ensemble compact de valeurs pour un ligande donné. Bien que l'ordre de grandeur soit parfois respecté, nous pensons pourtant à l'examen des diverses colonnes du tableau G que ce dernier ne fait que refléter, traduite à une autre échelle, la systématique des paramètres de l'hamiltonien de spin.

Pour conclure, nous pouvons dire de manière générale que, bien que les hypothèses formulées par Newman et la finalité visée soient séduisantes, les résultats obtenus (tout

au moins dans notre analyse) demeurent très qualitatifs et relativement peu convaincants. Notamment, le modèle ne peut être appliqué de la façon préconisée par Newman. Par ailleurs, même en essayant de pallier à ses défaillances, il ne permet pas de conclure de manière décisive sur le type d'interaction manifestée au sein du cluster.

On pourra argumenter cependant que ceci est dû en grande partie au fait que, dans le cas de l'euporium, les valeurs choisies de $\bar{b}_2(R_F)$ sont déterminées pour des cristaux du type fluorine et qu'elles n'ont pas été adaptées au cas du gadolinium, ou encore que les grandeurs obtenues de $\bar{b}_2(R_{C1})$ pour le manganèse sont tirées du comportement de ce dernier dans les halogénures alcalins. Ces différentes approximations ne devraient pourtant en principe pas constituer un obstacle majeur à l'application du modèle.

Un des points faibles, par ailleurs, du modèle de Newman est que les résultats obtenus (du moins dans notre cas) sont très sujets à des variations même minimes de la géométrie locale du cluster. Ceci aurait pour conséquence de rendre la détermination précise de la position des ligandes par rayons X de peu d'utilité, alors que cette étape est censée constituer la difficulté principale dans l'application du modèle. En définitive, cela aurait pour résultat de rendre le modèle inopérant, tout au moins de la manière simple proposée.

Nous noterons enfin, à cet endroit, qu'il est en effet

conceptuellement difficile d'imaginer que le modèle de superposition est véritablement applicable, du moins dans son expression la plus élémentaire comme le propose Newman. Il est peu probable que l'on fasse admettre à un chimiste, par exemple, qu'une molécule comme CO_2 est composée de la "somme" de deux contributions CO uniquement. Nous pensons en effet que les interactions des ligandes jouent aussi un rôle important dans la grandeur des paramètres de l'hamiltonien de spin, comme pourrait l'indiquer notamment le fait que la constante de force (déterminée des spectres de vibration), entre les halogènes $F_i - F_k$ (i et $k = 1, \dots, 4$ avec $i \neq k$) et $F_i - X_j$, est grande dans certains cas (21,65).

A notre point de vue, nous voyons plutôt, dans la systématique des paramètres de l'hamiltonien de spin, un reflet de la nature périodique, cationique ou anionique, des éléments chimiques constitutifs du réseau dans lequel est incorporé l'ion paramagnétique. Ceci expliquerait en effet parfaitement les divergences de comportement que l'on observe entre les systèmes paramagnétiques constitués d'éléments chimiques n'appartenant pas à la même colonne du tableau périodique. Ainsi, les cristaux contenant les cations Cd ou Pb, par exemple, manifestent-ils des propriétés différentes de ceux comprenant les métaux alcalino-terreux (29,41,67).

Il est évidemment difficile de répondre à la question de

savoir si les propriétés de périodicité auraient pu ne pas se manifester au niveau des paramètres de l'hamiltonien de spin, toutefois nous pensons qu'il y a là matière à effectuer un travail plus systématique que par le passé, travail dont les résultats pourraient alors aussi être plus fructueux.

5.3 OPTIQUE

Avant de discuter les conditions qui régissent la nature de l'émission de l'ion europium, il est nécessaire que nous envisagions les différents niveaux électroniques excités de ce dernier. En fait dans le cas présentement étudié sont plus particulièrement d'intérêt les configurations $4f^6 5d$ et $4f^7$.

Configuration $4f^6 5d$

De manière générale, la différence d'énergie entre les configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} 5d$ des lanthanoïdes croît avec la charge effective du noyau. Ainsi, dans l'ion libre, le passage d'un électron $4f$ sur une orbitale $5d$ nécessite-t'il 34.000 cm^{-1} pour Eu^{2+} au lieu de 90.000 cm^{-1} pour Gd^{3+} qui lui est isoélectronique. Lorsque l'euporium est inséré dans un réseau cristallin les niveaux $4f^6 5d$ sont profondément modifiés par l'environnement. Ce dernier pro-

voque en fait leur éclatement et selon la nature du réseau la limite inférieure de cette configuration passe par exemple de 24.000 cm^{-1} environ pour CaF_2 à 32.000 cm^{-1} pour BaSiF_6 . Ce comportement a pour origine notamment le champ des ligandes, l'effet néphélauxétique et la coordinence de l'euporium.

Le champ créé par les ligandes diminue avec la taille croissante du cation substitué, l'éclatement des niveaux 5d étant par conséquent le plus important dans les composés du calcium (8,68).

Pour certains composés cependant, Fouassier et ses collaborateurs (8) font l'hypothèse que l'élévation de la limite inférieure de la bande 5d avec le numéro atomique de l'élément alcalino-terreux semble imputable, tout au moins dans le cas du strontium et du baryum, à une diminution de l'effet néphélauxétique. Selon ces auteurs le caractère ionique de la liaison euporium-fluor est renforcé lorsque le lanthanoïde se substitue au baryum plutôt qu'au strontium (nous noterons à ce point que cette hypothèse est en contradiction avec les résultats expérimentaux relatifs à la covalence que nous avons obtenus de la valeur de la constante de structure hyperfine). Par ailleurs, la limite inférieure du niveau 5d est aussi déplacée vers les basses énergies lors du remplacement du chlore par le brome (69). Enfin, il existe une nette corrélation entre la coordinence de l'euporium et la limite inférieure de la bande

5d, cette dernière étant d'autant plus élevée que le nombre de ligandes est plus grand (8).

Configuration 4f⁷

En raison de l'énergie de corrélation importante des sous-couches à demi-remplies, un grand écart sépare le niveau fondamental $^8S_{7/2}$ des premiers niveaux excités de la configuration 4f⁷ et notamment du niveau $^6P_{7/2}$.

Contrairement aux électrons d, les électrons f sont protégés du champ cristallin par des couches externes. En conséquence, les orbitales 4f ne se mélangent que peu avec celles des anions et la largeur énergétique des niveaux correspondants devrait de ce fait demeurer faible. Un certain effet de covalence existe cependant: ceci conduit à l'élargissement des niveaux f et à leur déplacement vers le rouge (70).

L'éclatement des niveaux 6P_J notamment, demeure toutefois peu important dans le cas, par exemple, des phases isotypes du strontium et du baryum. La comparaison des séparations montre, par ailleurs, qu'elles sont du même ordre de grandeur pour les deux séries de composés (16).

Les composantes Stark de $^6P_{7/2}$ se situent, de manière générale pour de nombreux systèmes (8), dans un domaine énergétique étroit, celui-ci étant compris entre 27.700 et 28.000 cm⁻¹ (les niveaux énergétiques sont donc plus bas

que dans l'ion libre). Par ailleurs, la substitution du strontium par le baryum entraîne toujours une faible élévation de la position énergétique du barycentre de ces niveaux.

Paramètres déterminant la nature de l'émission

Conformément à la discussion donnée dans les deux paragraphes précédents, nous devons donc nous attendre à des spectres d'absorption et d'émission consistant de bandes larges dues à des transitions entre l'état fondamental $^8S_{7/2}$ et les composantes du champ cristallin de la configuration $4f^65d$ (transitions d-f). L'émission, notamment, se présente sous la forme d'une bande décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande d'absorption ayant la plus basse énergie.

Les transitions à l'intérieur de la configuration $4f^7$ quant à elles (transitions f-f), sont théoriquement interdites par la règle de Laporte. Elles sont observées cependant, parce que les fonctions d'onde des électrons impliqués dans ces transitions n'ont pas un caractère f pur, mais aussi une certaine fraction de caractère pair dû notamment à la covalence. Cette dernière sera la plus faible dans les fluorures, et leurs spectres d'absorption et d'émission seront, de ce fait, caractérisés par des bandes étroites identiques à celles des ions isolés (70).

En définitive cependant, la nature du spectre d'émission observé dépendra fortement des positions relatives des différents niveaux excités. Il est évident que pour observer une ligne d'émission étroite f-f les conditions suivantes doivent être remplies:

- le centre de gravité de la séparation due au champ cristallin de la configuration $4f^6 5d$ doit être situé à haute énergie
- la séparation causée par le champ cristallin doit être faible (la coordinence de l'euro-pium doit notamment être élevée).

La première condition peut être remplie en incorporant l'ion Eu^{2+} dans un cristal hôte contenant des anions avec un faible effet néphélauxétique, et comme tel l'anion fluor doit être utilisé. La seconde peut être réalisée en substituant l'ion Eu^{2+} à de plus grands cations (68). Enfin, le fait qu'en coordinence 8 l'euporium ne présente qu'une émission d-f, alors qu'inversément seule la coordinence 12 permet d'obtenir à température ambiante un spectre d'émission limité à la transition f-f, illustre la dernière proposition.

En conclusion, lorsque la limite inférieure de la bande 5d se situe ainsi en-dessous de 27.000 cm^{-1} , seule l'émission d-f est observée. Si le bas de 5d se place entre 27.000 et 30.000 cm^{-1} , l'euporium présente simultanément les deux types d'émission (d-f et f-f). Enfin, lorsque la

limite inférieure de la bande 5d se trouve au-dessus de 30.000 cm^{-1} , seules les transitions internes à la configuration $4f^7$ sont observées (8).

Si nous particularisons les diverses considérations qui précèdent aux composés que nous avons étudiés, nous pouvons faire les remarques suivantes. On notera d'abord que, contrairement à celle des transitions d-f (voir tableau D) la position des transitions f-f est pratiquement insensible à l'environnement cristallin, propriété que l'on pouvait attendre des considérations précédemment exposées. Dans les fluorohalogénures étudiés, la symétrie relativement basse et la coordinence élevée entraînent un éclatement des orbitales 5d qui est faible et, à 300 K, les émissions d-f et f-f sont en effet simultanément observées pour les composés CaFCl , SrFCl et BaFCl , l'intensité de cette dernière augmentant avec la taille de l'ion alcalino-terreux substitué. Ce comportement confirme la tendance selon laquelle les composés du calcium ne comportent généralement pas d'émission f-f.

Par ailleurs, les systèmes BaFBr:Eu^{2+} et BaFI:Eu^{2+} ne présentent pas d'émission f-f à température ambiante. La substitution de l'ion chlore dans BaFCl , par le brome ou l'iode, abaisse vraisemblablement l'énergie de la bande 5d suffisamment près du niveau 4f pour diminuer efficacement la luminescence f-f. Une tendance identique est d'ailleurs observée entre les composés EuFCl et EuFBr (71,72).

Une diminution de la température augmente considérablement le rapport des intensités des transitions f-f à d-f, cette dernière ayant presque totalement disparu à 77 K dans SrFCl et BaFCl. Cet abaissement de température provoque par ailleurs l'apparition de l'émission f-f (faible) dans les composés BaFBr et BaFI, émission qui est légèrement plus intense dans le premier cité. Des mesures à 4 K indiquent, en outre, que l'émission f-f domine pour toutes les compositions $\text{SrFCl}_x\text{Br}_{1-x}$ et $\text{BaFCl}_x\text{Br}_{1-x}$ (69). Ce comportement général peut s'expliquer par deux processus qui agissent dans le même sens. Ainsi que le montre l'étude des spectres d'excitation, un abaissement de la température entraîne pour tous les composés une élévation de la limite inférieure de la bande 5d (73). Conjointement, ce même abaissement provoque un dépeuplement des niveaux $4f^65d$: l'intensité des raies f-f croît aux dépens de celle de la bande d-f.

5.4 RAMAN

L'étude du tableau E permet de dégager les points suivants. On constatera notamment que les modes de fréquence élevée dans le spectre, B_{1g} surtout et E_g , varient peu en fréquence d'un cristal à l'autre. Ceci suggère qu'ils consistent principalement en mouvements d'ions fluor (9). Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'étude des

modes de vibration de haute fréquence A_{2u} et E_u actifs en infra-rouge, modes ne présentant qu'une petite variation de fréquence entre les composés $BaFCl$ et $BaFBr$ (21,74). Ce comportement particulier se manifeste de manière analogue dans les composés $PbFX$ et $BiOX$ (dans lesquels $X = Cl, Br$ et I), qui possèdent la même structure que ceux que nous avons étudiés (20,75).

De plus, l'on devrait s'attendre qualitativement à ce que ces fréquences présentent une variation en relation avec celle de la constante de réseau a . C'est effectivement ce que l'on constate, si l'on remarque que la variation des fréquences B_{1g} et E_g entre les composés $CaFCl$ et $BaFCl$ est plus grande qu'entre $BaFCl$ et $BaFI$, et que la variation de la constante de réseau a manifeste un comportement similaire.

Pour les quatre autres vibrations dans lesquelles le métal alcalino-terreux Me et l'halogène X ont une amplitude de vibration différente de zéro on devrait constater, pour chaque mode, une diminution générale de fréquence lorsque la masse du métal ou de l'halogène augmente, ce qui est en effet observé. A ce point nous noterons que les fréquences de ces vibrations sont approximativement proportionnelles à celles des molécules gazeuses $CaCl$, $SrCl$, $BaCl$, $BaBr$ et BaI (9).

Enfin, il est remarquable de mentionner que c'est dans le cas du composé $BaFCl$ que les mesures de la polarisation

des transitions ont permis d'obtenir, au point de vue intensité, la plus grande extinction. Ce phénomène (voir aussi stabilité vis-à-vis de l'eau sous 5.1) peut vraisemblablement être interprété (76) comme étant dû au fait que ce sont, apparemment, les monocristaux de ce composé particulier qui présentent les meilleures caractéristiques mécaniques (contraintes minimales lors de la cristallisation).

5.5 ENDOR ET STRUCTURE SUPERHYPERFINE

L'analyse des valeurs expérimentales obtenues au moyen de la spectroscopie ENDOR montre qu'en substituant le Gd^{3+} au métal Me (soit au Sr^{2+} , soit au Ba^{2+}), on détermine un angle α_{ENDOR} qui est supérieur à l'angle α , mesuré au moyen de la technique de diffraction aux rayons X, dans les cristaux non dopés. Par ailleurs, la valeur obtenue (de l'analyse de la structure superhyperfine du manganèse) de l'angle α_{SHF} montre que ce dernier présente une déviation qui va aussi dans le même sens lors de la substitution du Sr^{2+} par le Mn^{2+} dans $SrFCl$.

Il semble donc que l'incorporation d'une impureté paramagnétique se traduise systématiquement par la relaxation de celle-ci vers le plan des fluors (15). Ce comportement caractéristique peut être expliqué par diverses hypothèses. Nous avons déjà mentionné précédemment, que l'une

des caractéristiques principales des cristaux que nous avons étudiés est qu'ils présentent tous une distance métal-fluor toujours très proche de la somme des rayons ioniques, alors que les distances entre le métal et les autres halogènes (X_j ou X_g) s'en écartent toujours de manière positive et ce parfois considérablement. Nous pouvons donc avancer l'explication selon laquelle ces composés sont aussi caractérisés par une interaction relativement forte de l'ion paramagnétique cette fois avec les ligandes fluor. L'absence, pour le gadolinium, de spectre ENDOR dû à la résonance des ions chlore pourrait venir corroborer cette hypothèse, bien qu'il puisse s'agir, dans ce cas, d'un phénomène de relaxation rapide.

Si l'on admet alors que l'interaction ion S - fluor se traduit par un étroit contact entre les atomes, on peut s'attendre à ce que l'introduction d'une impureté de taille inférieure au cation du réseau non perturbé soit accompagnée du déplacement de celle-ci vers le plan des fluors. Si ces derniers conservent la même distance internucléaire, on peut alors prévoir un déplacement plus grand vers le plan, pour une même impureté, dans $BaFCl$ que dans $SrFCl$. Par ailleurs il doit en aller de même, pour un composé donné, si la taille de l'impureté paramagnétique introduite diminue. On vérifiera sur les valeurs expérimentales données dans le tableau F qu'elles tendent à prouver qu'il en est bien ainsi. On pourra

toutefois objecter d'une part, que les distances inter-nucléaires fluor-fluor s'ajustent très vraisemblablement, d'autre part que la charge de l'ion S (Gd^{3+} ou Mn^{2+}) joue aussi un rôle important dans la géométrie locale précise du cluster.

6. CONCLUSION

Le clivage, par un champ de ligandes, de l'état fondamental des ions à l'état S ayant une dégénérescence de spin supérieure à deux demeure un problème compliqué.

Notre travail, qui tend à contribuer par des résultats expérimentaux à l'étude de cette question, s'est basé sur un certain nombre de cristaux isostructuraux choisis de telle manière que l'entourage local des ions S présente une géométrie relativement simple.

Nous avons complété les données cristallographiques concernant les cinq composés étudiés et nous avons, par ailleurs, identifié leurs modes de vibration de symétrie paire par des expériences Raman. Ces deux approches nous ont, en outre, donné la possibilité de préciser la nature des forces manifestées au sein de ces cristaux.

L'étude RPE réalisée sur les ions S introduits dans ces hôtes a fourni les paramètres de l'hamiltonien de spin de ces ions. Dans le cas des systèmes $\text{SrFCl}:\text{Gd}^{3+}$ et $\text{BaFCl}:\text{Gd}^{3+}$ une meilleure définition de la position locale de l'ion paramagnétique a été obtenue grâce à des mesures ENDOR, les autres systèmes n'ayant pas encore donné de résultats positifs, vraisemblablement parce que l'appareillage utilisé n'était pas suffisamment sensible.

Le modèle de Newman a néanmoins été appliqué pour analyser l'ensemble des résultats. Il en ressort clairement que la

géométrie locale joue un rôle très important en plus de la structure détaillée de la maille. Les systèmes examinés constituent d'ailleurs de bons exemples pour démontrer l'influence de la géométrie sur le champ cristallin. Les angles que forment les diverses liaisons avec l'axe tétra-gonal sont proches de la moitié des angles du tétraèdre et des faibles variations de la géométrie ont de ce fait des répercussions importantes sur le champ des ligandes. De l'application du modèle devrait résulter une série de valeurs des paramètres intrinsèques $\bar{b}_2$ pour chaque type de ligande. Nous n'avons cependant pas construit les fonctions correspondantes parce que nous estimons qu'il est impératif de compléter d'abord les mesures expérimentales. Nous avons par contre testé plusieurs dépendances fonctionnelles de $\bar{b}_2$ avec la distance R entre l'ion paramagnétique et le ligande considéré pour chacun des systèmes séparément. Les résultats que nous avons obtenus indiquent que pour l' Eu^{2+} le paramètre $\bar{b}_2$ associé au ligande chlore doit changer de signe entre les distances observées soit dans SrFCl , soit dans BaFCl .

L'étude optique réalisée sur l'ion europium incorporé dans les divers composés a permis de montrer qu'il existe une relation expérimentale entre la position de la bande $4f^7 + 4f^6 5d$ et la déviation du facteur spectroscopique g par rapport à la valeur 2,0023 de l'électron libre. Ceci est dû vraisemblablement à ce que les états les plus bas en

énergie sont quasiment dégénérés avec une partie des sextets. Les éléments de matrice connectant les sextets à l'état fondamental peuvent donc, à travers des termes de couplage, également interagir avec la configuration $4f^65d$. Ces expériences tendent donc à confirmer qu'un calcul complet du champ cristallin ne devrait pas se restreindre à la seule couche $4f$.

Nous n'avions pas la prétention, lorsque nous avons entrepris ce travail, d'élucider la nature des mécanismes qui causent la levée de dégénérescence de l'état fondamental des ions à l'état S dans les cristaux.

Les composés choisis cependant, de même que les différents moyens spectroscopiques utilisés, ont permis de clarifier les influences mutuelles de l'ion paramagnétique et de l'entourage. Nous pensons notamment avoir mis en évidence le rôle important joué par la nature chimique (liaisons, périodicité) du complexe paramagnétique. Si cet aspect a peut-être été sous-estimé dans le passé, cela provient vraisemblablement du fait que les connaissances actuelles furent établies pour la majeure partie par des physiciens principalement.

En conclusion, il reste encore à notre avis un travail systématique important à faire dans ce domaine. Notre ambition à plus long terme consisterait à obtenir, par exemple, un jeu de règles empiriques caractérisant le comportement des ions à l'état S.

BIBLIOGRAPHIE

1. Wybourne B.G., Phys. Rev. 148, 317, 1966
2. Menne T.J., Phys. Rev. 170, 356, 1968
3. Buckmaster H.A., Shing Y.H., Phys. Status Solidi A12, 325, 1972
4. Newman D.J., Advan. Phys. 20, 197, 1971
5. Newman D.J., Urban W., Advan. Phys. 24, 793, 1975
6. Sauvage M., Acta Crystallogr. B30, 2786, 1974
7. Pfister G., Dreybrodt W., Assmus W., Phys. Status Solidi 36, 351, 1969
8. Fouassier C., Latourrette B., Portier J., Hagenmuller P., Mater. Res. Bull. 11, 933, 1976
9. Scott J.F., J. Chem. Phys. 49, 2766, 1968
10. Feher G., Phys. Rev. 103, 500, 1956
11. Feher G., Phys. Rev. 103, 834, 1956
12. Abragam A., Bleaney B., Résonance paramagnétique électronique des ions de transition, Presses Universitaires de France, 1971
13. Cevey D., Lacroix R., Helv. Phys. Acta 43, 304, 1970
14. de Siebenthal J.M., Bill H., Lacroix R., Solid State Commun. 14, 167, 1974
15. Zevenhuijzen D., van Winsum J.A., den Hartog H.W., J. Phys. C9, 3113, 1976
16. Tanguy B., Merle P., Pezat M., Fouassier C., Mater. Res. Bull. 9, 831, 1974

17. Liebig W.B., Nicollin D., (à publier)
18. Flahaut J., J. Solid State Chem. 9, 124, 1974
19. Nicklaus E., Fischer F., Phys. Status Solidi B52, 453, 1972
20. Rulmont A., Spectrochim. Acta, Part A30, 161, 1974
21. Marculescu L., Chem. Phys. Lett. 21, 342, 1973
22. Beck H.P., J. Solid State Chem. 17, 275, 1976
23. Overmeyer J., Gambino R.J., Phys. Lett. 9, 108, 1964
24. Miyata N., Argyle B.E., Phys. Rev. 157, 448, 1967
25. Abraham M.M., Boatner L.A., Chen Y., Kolopus J.L., Reynolds R.W., Phys. Rev. B4, 2853, 1971
26. Rubio J., Chen Y., Abraham M.M., J. Phys. Chem. Solids 38, 215, 1977
27. O'Connor C.J., Carlin R.L., Schwartz R.W., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2(73), 361, 1977
28. Title R.S., Phys. Lett. 6, 13, 1963
29. Vinokurov V.M., Stepanov V.G., Fiz. Tverd. Tela 9, 1081, 1967
30. Urban W., Phys. Status Solidi B46, 579, 1971
31. Viswanathan C.R., Wong E.Y., J. Chem. Phys. 49, 966, 1968
32. Buckmaster H.A., Chatterjee R., Shing Y.H., Can. J. Phys. 50, 991, 1972
33. Gerkin R.E., Thorsell D.L., J. Chem. Phys. 57, 2665, 1972
34. Sharma V.K., J. Chem. Phys. 54, 496, 1971
35. Misumi S., Isobe T., Higa T., Nippon Kagaku Kaishi 10, 1829, 1974

36. Misumi S., Isobe T., Higa T., Yamaguchi A., Nippon Kagaku Kaishi 5, 743, 1975
37. Simanek E., Müller K.A., J. Phys. Chem. Solids 31, 1027, 1970
38. Kojima K., Komaru T., Hihara T., Koi Y., J. Phys. Soc. Jpn. 40, 1570, 1976
39. Lacroix R., Helv. Phys. Acta 30, 374, 1957
40. Maniv S., Reuveni A., Luz Z., J. Chem. Phys. 66, 2285, 1977
41. Abraham M.M., Boatner L.A., J. Chem. Phys. 51, 3134, 1969
42. Kahle H.G., Schopper H.C., Urban W., Wüchner W., Phys. Status Solidi 38, 815, 1970
43. Abraham M.M., Lee E.J., Weeks R.A., J. Phys. Chem. Solids 26, 1249, 1965
44. Boatner L.A., Abraham M.M., Phys. Rev. 163, 213, 1967
45. Dagg I.R., Kemp R.C., Symmons H.F., J. Phys. C2, 1098, 1969
46. Biederbick R., Born G., Hofstaetter A., Scharmann A., Z. Phys. B22, 219, 1975
47. Kleindienst H.U., travail de diplôme, Université de Bonn, 1974
48. Koch V., Phys. Status Solidi B47, 543, 1971
49. Armbruster A., J. Phys. Chem. Solids 37, 321, 1976
50. Moret J.M., thèse, Université de Genève, 1974
51. Walsh W.M. Jr., Jeener J., Bloembergen N., Phys. Rev. 139, A1338, 1965

52. Newman D.J., Urban W., J. Phys. C5, 3101, 1972
53. Vishwamittar, Puri S.P., J. Chem. Phys. 61, 3720, 1974
54. Newman D.J., Physica 86-88B, 1231, 1977
55. Newman D.J., J. Phys. C6, L271, 1973
56. Stedman G.E., Newman D.J., J. Phys. C7, 2347, 1974
57. Stedman G.E., Newman D.J., J. Phys. C8, 1070, 1975
58. Urban W., Siegel E., Hillmer W., Phys. Status Solidi B62, 73, 1974
59. Newman D.J., J. Phys. C8, 1862, 1975
60. Newman D.J., J. Phys. C8, L520, 1975
61. Edgar A., Newman D.J., J. Phys. C8, 4023, 1975
62. Newman D.J., Aust. J. Phys. 29, 263, 1976
63. Newman D.J., Edgar A., J. Phys. C9, 103, 1976
64. Newman D.J., Siegel E., J. Phys. C9, 4285, 1976
65. Eremin M.V., Kornienko A.A., Phys. Status Solidi B79, 775, 1977
66. Hurren W.R., Nelson H.M., Larson E.G., Gardner J.H., Phys. Rev. 185, 624, 1969
67. Baberschke K., Phys. Lett. 34A, 41, 1971
68. Blasse G., Phys. Status Solidi B55, K131, 1973
69. Sommerdijk J.L., Verstegen J.M.P.J., Bril A., J. Lumin. 8, 502, 1974
70. Portier J., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 475, 1976
71. Brixner L.H., Bierlein J.D., Mater. Res. Bull. 9, 99, 1974
72. Brixner L.H., Mater. Res. Bull. 11, 269, 1976

73. Tanguy B., Pezat M., Fontenit C., Fouassier C., C.R. Acad. Sci., Ser. C277, 25, 1973
74. Rast H.E., Miller S.A., Caspers H.H., J. Chem. Phys. 55, 1484, 1971
75. Bonnaire R., C.R. Acad. Sci., Ser. B266, 1415, 1968
76. Koningstein J.A., (communication personnelle)

